

Jacob, Rebecca (ASRC)

AGL

461100

From: STIC-ILL
Sent: Monday, August 25, 2003 2:40 PM
To: Jacob, Rebecca (ASRC)
Subject: FW: REQUEST FOR JOURNAL ARTICLES

-----Original Message-----

Fr m: McClendon, Sanza
Sent: Monday, August 25, 2003 2:39 PM
T : STIC-ILL
Subject: REQUEST FOR JOURNAL ARTICLES

Sanza McClendon
Art Unit: 1711
Telephone: 305-0505
Application: 09/934,655

3-4, 10-13
14-16

Articles Requested:

Polymer Preprints. 39(1)m 373-374, 1998. Belfield, Kevin et al
Macromolecules. 30 (22), 6985-6988, 1997. Belfield, Kevin et al
Polymer Preprints. 38(1), 199-200, 1997. Belfield Kevin et al
Journal fuer Praktische. 337(6), 478-85, 1995. Zeuner, F et al
Macromolecules. 27(14), 3698-701, 1994. Yokozawa et al
Agnew Chem. 64, 544-53, 1952. no author listed.

thank you

BEST AVAILABLE COPY

AGL
8/26
VBS
[COMPLETED]
9
81

Journal
für praktische
Chemie

Gegründet 1828

Chemiker-Zeitung

Gegründet 1877

covering all aspects of applied chemistry

Editors

H.G.O. Becker Merseburg
K.H. Büchel Leverkusen
H. Kunz Mainz

H.G. Viehe Louvain-la-Neuve
W.Voelter Tübingen
E. Winterfeldt Hannover

Volume 337

6/95

JPCCCEM 337(6) 427-520 (1995)

ISSN 0941-1216

J. prakt. Chem.

2E 7903



Johann Ambrosius Barth

High

Synthese und Polymerisation von 2-Aryl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-onen und Arylbis(5-methylen-1,3-dioxolan-2-yl-4-on)en

F. Zeuner, N. Moszner und V. Rheinberger

Schaan (Liechtenstein), IVOCLAR AG

Eingegangen am 10. November 1994 bzw. 24. Februar 1995

Synthesis and Polymerization Behaviour of 2-Aryl-5-methylene-1,3-dioxolan-4-ones and Arylbis(5-methylene-1,3-dioxolan-2-yl-4-on)es

Abstract. Starting from 2,6-di(hydroxymethyl)-4-methylphenol-Na-salt-1-hydrate (**1**) a synthesis of 2-alkoxy-5-methylisophthaldialdehydes (**3a,b**) is described via alkylation and oxidation. Condensation of aromatic aldehydes with 3-bromo-2-hydroxypropanoic acid (β -bromolactic acid) affords diastereoisomeric mixtures of new 2-aryl-5-bromomethyl-1,3-

dioxolan-4-ones (**6a-h**) as well as the corresponding bisdioxolanones (**6i-l**). Dehydrobromination of 2-aryl-5-bromomethyl-1,3-dioxolan-4-ones (**6a-d,i**) with DBU leads to 2-aryl-5-methylene-1,3-dioxolan-4-ones (**8a-e**). Polymerization of compounds **8a,b,d** and **e** proceed via opening of the dioxolanone ring.

2-Alkyl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-one sind erstmals 1984 von Ramage [1] synthetisiert und 1987 von Bailey [2] als ringöffnende, radikalisch polymerisierbare Verbindungen beschrieben worden. Darüber hinaus sind 1,3-Dioxolan-4-one als Zwischenstufen für stereoselektive Synthesen von Interesse [3]. Entsprechende 2-Arylderivate bzw. Arylbisdioxolanone sind in der Literatur bisher nur wenig bzw. nicht beschrieben [2,4]. Im Rahmen der Arbeiten zu Monomeren, bei denen während der Polymerisation keine Schrumpfung auftritt, wurde deshalb die Synthese von 2-Aryl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-onen sowie Arylbisdioxolanonen und deren Polymerisation untersucht.

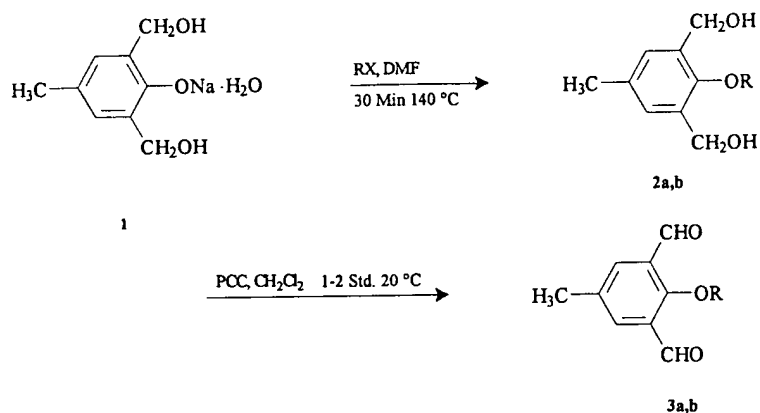
Aromatische Dicarboxaldehyde

Als Ausgangssubstanzen für die Synthese der Bisdioxolanone wurden einige neue aromatische Dicarboxaldehyde mit niedrigem Schmelzpunkt synthetisiert. Nach Mao et al. [5] erhält man flüssige 2-Alkylisophthaldialdehyde z. B. über eine Alkylierung von 1,3-Dicyantoluol. Als geeignetere Ausgangsverbindung erwies sich jedoch das aus p-Kresol und Formaldehyd leicht zugängliche 2,6-Di(hydroxymethyl)-4-methylphenol-Na-Salz-1-Hydrat **1**, das mit i-Pentylbromid bzw. Benzylchlorid zu den entsprechenden Phenol-ethern **2a,b** umgesetzt wurde (Schema 1). Dabei zeigte sich, daß die Alkylierung mit Alkylhalogeniden (zur Re-

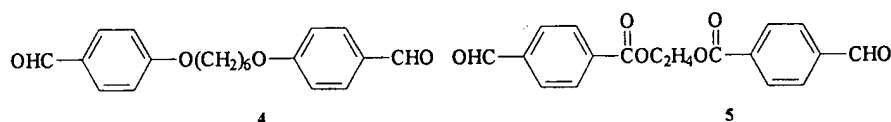
aktion mit Dimethylsulfat vgl. [6]) am besten in Dimethylformamid bei 140°C abläuft. Demgegenüber führen die klassischen Verfahren der Umsetzung des Phenols in Ethanol bzw. Aceton/ K_2CO_3 hier nicht zum Ziel. Darüber hinaus reagiert **1** bei Phasentransferkatalyse auch in siedendem Toluol mit Alkylhalogeniden, jedoch sind die Reaktionszeiten relativ lang, und man erhält stark verunreinigte Produkte.

Durch Oxidation von **2a,b** mit Pyridiniumchlorchromat (PCC), das als selektives Oxidationsmittel von Alkoholen bekannt ist [7], konnten die Isophthaldialdehyde **3a,b** bei Raumtemperatur in hoher Ausbeute und Reinheit erhalten werden, wobei durch die Einführung einer längeren Alkylkette Produkte mit niedrigem Schmelzpunkt erhältlich sind (z. B. **3a** Fp. 43,5–44,5°C). Im Gegensatz dazu führte das von Cram [8] beschriebene, aktivierte Mangandioxid als Oxidationsmittel nur zu unvollständiger Umsetzung (vgl. auch [9]).

Im Zusammenhang mit der Synthese aromatischer Dialdehyde bieten sich auch Verknüpfungen von 4-Hydroxy- bzw. 4-Carboxybenzaldehyd mit Alkylendihalogeniden bzw. Alkylendiolen an. So sind durch Umsetzung von 4-Hydroxybenzaldehyd mit 1,6-Dibromhexan analog **2** 1,6-Di(4-formylphenoxy)hexan **4** und durch Veresterung von 4-Formylbenzoesäure mit Ethylenglykol in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid 1,2-Bis(4-formylbenzoyloxy)ethan **5** zugänglich (Schema 1).



2, 3	R	X
a	C ₂ H ₄ CH(CH ₃) ₂	Br
b	CH ₂ Ph	Cl



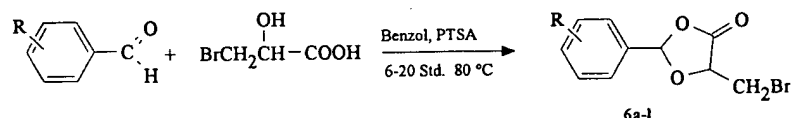
Schema 1

2-Aryl-5-bromomethyl-1,3-dioxolan-4-one

Die Synthese von 5-Bromomethyl-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-on **6a** (Schema 2, R = H) erfolgte entsprechend [2] in Benzol in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäuremonohydrat als Katalysator, wobei eine Ausbeute von 65 % erreicht wurde. Analog wurde eine Reihe substituierter aromatischer Aldehyde mit (R,S)-3-Brom-2-hydroxypropionsäure (β -Brommilchsäure) umgesetzt (Tab. 2). Die Ausbeuten der Dioxolanone **6g** (42 %) und **6h** (12 %) sind im Vergleich zu **6a-e** (48–75 %) niedriger, was auf die geringere Carbonylaktivität der Aldehyde zurückgeführt werden kann. 4-Formylbenzoesäure ließ sich unter diesen Bedingungen nicht in das entsprechende Dioxolanon überführen. Die β -Brommilchsäure, hergestellt durch Oxidation von Epibromhydrin mit Salpetersäure nach [2], wurde als racemisches Gemisch eingesetzt. Somit erhält man bei der Umsetzung mit Aldehyden ein Gemisch von zwei diastereomeren Enantiomerenpaaren. Je nach Konfigu-

ration der beiden Protonen des Dioxolanonringes wird zwischen cis- und trans- Isomerem unterschieden.

Die Bestimmung des Isomerenverhältnisses erfolgte durch ¹H-NMR-Spektroskopie, wobei insbesondere die Acetalprotonen charakteristisch sind ($\delta_{\text{CH-Acetal(cis)}}$ = 6,40–6,60 ppm (s) und $\delta_{\text{CH-Acetal(trans)}}$ = 6,80–6,90 ppm (s)), während die Verschiebungen der CH-CH₂Br-Protonen (t) bereits überlappen ($\delta_{\text{CH-CH}_2\text{Br(cis)}}$ = 4,77–5,10 ppm und $\delta_{\text{CH-CH}_2\text{Br(trans)}}$ = 4,89–5,00 ppm). Die CH₂Br-Gruppe liegt erwartungsgemäß bei 3,72–3,95 ppm (d). Des weiteren lassen sich bei den o-ständigen aromatischen Protonen der cis-Dioxolanone charakteristische Aufspaltungen feststellen. Die cis-trans Zuordnung erfolgte durch Aufnahme eines NOE- und eines NOESY-Spektrums der Verbindung **6b**. Analog zeigen auch die ¹³C-NMR-Spektren charakteristische Unterschiede zwischen den beiden isomeren Formen: 28,64–30,70 (CH₂Br-cis↓); 29,63–31,40 (CH₂Br-trans↓); 73,71–73,91 (C-CH₂Br-trans↑); 74,32–74,84 (C-CH₂Br-cis↑); 98,65–102,91 (C-Acetal-cis↑); 102,53–104,27 (C-



6	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
R	H	4-COOCH ₃	4-CN	4-Cl	4-NO ₂	3-NO ₂	4-CH ₃	4-OCH ₃	4-dioxo-lanyl	3-dioxo-lanyl	3-dioxo-lanyl-4-CH ₃ -2-OC ₅ H ₁₁	4-(4-dioxolanyl-benzoyloxy-ethylenoxy-carbonyl)

Schema 2

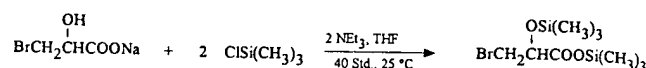
Acetal-trans†); 168,81–170,04 (C=O(-)). Die gefundenen Isomerenverhältnisse belegen, daß mit Ausnahme von **6b** die cis-Isomeren in der Regel bevorzugt gebildet werden, wobei ein eindeutiger Substituenteneinfluß jedoch nicht feststellbar war. Durch Umkristallisation konnten bei einigen Vertretern die reinen cis-Isomere isoliert werden. Sie sind in der Regel in organischen Lösungsmitteln schlechter löslich und haben einen höheren Schmelzpunkt. Die Dioxolanone sind sehr hydrolyseempfindlich und teils hygroskopisch, vor allem, wenn sich in 4-Position des Arylrestes Elektronendonatoren befinden (**6g,h**).

Analog wurden Terephthaldialdehyd und Isophthaldialdehyd zu den entsprechenden Bisdioxolanonen **6i,j** umgesetzt (Schema 2, Tab. 2). Die Umsetzung von Terephthaldialdehyd lieferte in 50 % Ausbeute überraschend nur die cis-Enantiomeren ($\delta_{\text{CH-Acetal}} = 6,61$ ppm). Im Falle des Isophthaldialdehyds erhält man in 80 % Ausbeute ein gelbliches, wachsartiges Rohprodukt, das hauptsächlich aus einem 1:1 Gemisch der beiden Enantiomerenpaare ($\delta_{\text{CH-Acetal}} = 6,41$ und $6,74$ ppm) besteht. Weiterhin enthält das Produktgemisch noch ca. 5 % Isophthaldialdehyd, der sich mit Bisulfittlauge bzw. Girard-T-Reagenz (Zersetzung) nicht abtrennen ließ. Auch durch Kristallisation, Destillation bzw. chromatographische Verfahren (Hydrolyse auf Kieselgel bzw. RP-Schichten) konnte keine Reinigung erzielt werden. In geringer Menge (5 %) konnte das cis-Enantiomerenpaar ($\delta_{\text{CH-Acetal}} = 6,41$ ppm) aus einer Toluollösung von rohem **6j** ausgefroren werden.

Da auch die Umsetzung der Dialdehyde **3a, b, 4** und **5** mit β -Brommilchsäure nach dieser Variante nur unvollständig abläuft bzw. Nebenreaktionen stattfinden (**3b** spaltet die Benzylgruppe ab, **4** reagiert nicht) (Schema 2, Tab. 2), wurde versucht, nicht von den Aldehyden selbst, sondern von den entsprechenden OR/OR-Acetalen auszugehen. So ist z. B. bekannt, daß But-2-enal nicht direkt aber über sein O/O-Diethylacetal mit 3-Hydroxybuttersäure umgesetzt werden kann [3]. Eine analoge Umsetzung von Isophthaldialdehydbisdimethylacetal [10] mit β -Brommilchsäure ohne Katalysator, wobei das gebildete Methanol azeotrop abdestilliert wurde, führte jedoch auch nicht zu aldehydfreiem **6j**.

Nach einem Acetalisierungsverfahren von Noyori et al. [11, 12] können Bissilyl-Derivate von Hydroxycarbonsäuren in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester bereits unter sehr milden Bedingungen acetalisiert werden. O,O-Bis(trimethylsilyl)- β -brommilchsäure **7** war analog 3-Hydroxy-O,O-bis(trimethylsilyl)buttersäure [3] durch Umsetzung von β -Brommilchsäure-Na-Salz mit 2 Moläquivalenten Trimethylsilylchlorid und Triethylamin erhältlich (Schema 3). Die Umsetzung von Benzaldehyd mit **7** im Überschuß ergab jedoch nur ca. 50 % Umsetzungsgrad.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß die Umsetzung von aromatischen Dialdehyden mit β -Brommilchsäure zu wachsartigen Rohprodukten führt, die noch



Schema 3

10–20 % unumgesetzten Aldehyd enthalten und sich nur unter hohen Verlusten unter Erhalt der cis-Isomeren reinigen lassen. Eine Ausnahme stellt lediglich das Dioxolanon **6i** dar, das diastereospezifisch nur ein Enantiomerenpaar bildet. Dabei wird die Bildung des zweiten Ringes vermutlich vom Ersten gesteuert. Es wäre denkbar, die Reaktion für stereoselektive Reaktionen zu nutzen, zumal derartige Synthesen aus der Literatur bisher nur bei niedriger Temperatur bis 97 % ee bekannt geworden sind (vgl. z. B. [3, 13]).

2-Aryl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-one und Arylbis(5-methylen-1,3-dioxolan-2-yl-4-on)e

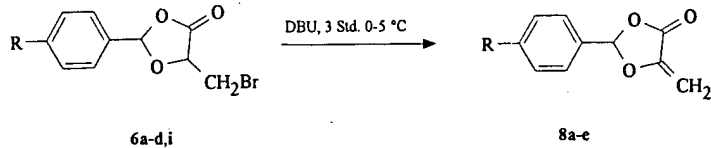
Die Synthese des 5-Methylen-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-ons **8a** erfolgt durch Dehydrobromierung von **6a** mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in Diethylether nach [2]. Analog wurden die Brommethylverbindungen **6b–d** umgesetzt, wobei im Fall von **6c** die Reaktion aufgrund der besseren Löslichkeit in Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt wurde (Schema 4, Tab. 3). Man erhält ölige Produkte, aus denen nach Umkristallisation in der Kälte in 30–60 % Ausbeute die gewünschten Methylenverbindungen **8b–d** isoliert werden konnten. **6i** wurde in Acetonitril umgesetzt, in dem das gebildete DBU-Hydrochlorid gelöst bleibt, während die Methylenverbindung **8e** aus dem Reaktionsgemisch ausfällt.

Die NMR-Spektren von **8a–e** zeigen infolge Aufhebung der Diastereoisomerie für den Dioxolanonring erwartungsgemäß nur ein Signal pro Kern. Charakteristische ^1H -Signale sind die Dubletts ($J=3\text{Hz}$) bei 5,01–5,10 und 5,30–5,37 ppm für die Methylenprotonen sowie ein Singulett für die Acetalprotonen zwischen 6,70–6,80 ppm. Die ^{13}C -Verschiebungen liegen bei 92,11–93,55 ppm ($\text{CH}_2\downarrow$), 102,15–102,41 ppm (C-Acetal†), 142,88–143,41 ppm (O-C- $\text{CH}_2(-)$) und 161,42–161,82 ppm (C=O(-)).

Polymerisation

Die radikalische Polymerisation der 2-Aryl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-one **8a, 8b** und **8d** sowie des Arylbisdioxolanons **8e** erfolgte in DMF in Gegenwart von Azobisisobutyronitril (AIBN) als Initiator (Tab.1).

Alle untersuchten Verbindungen sind radikalisch polymerisierbar. Während die Monodioxolanone **8a** und **8b** zu löslichen Homopolymeren führen, kommt es bei der Polymerisation von **8d** in geringem Maße zur Vernetzung (Gelanteil 14,7 %), was wahrscheinlich auf eine Kettenübertragung unter Beteiligung von C-Cl-



6	a	b	c	d	i
8	a	b	c	d	e
R	H	COOCH ₃	CN	Cl	dioxolanyl

Schema 4

Tabelle 1 Polymerisation von monomeren 2-Aryl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-onen (**8a,b,d,e**) in DMF mit AIBN (20 mmol/l) bei 60 °C (Polymerisationszeit: 16 Std.)

Monomer	[Monomer] (mol/l)	Monomerumsatz (%)	M _n · 10 ⁻³ (g/mol)
8a	0,25	87,5	19,2
8a	0,50 ^{a)}	59,8	35,6
8a	0,50	88,0	34,7
8a	0,75	91,1	43,1
8a	1,00	95,7	61,2
8b	0,50	76,9	29,6
8d	0,50	83,9	37,2 ^{b)}
8e	0,50	90,7 ^{c)}	-

a) Polymerisationszeit: 4 Std. b) Löslicher Anteil c) Gelbildung nach 17 Minuten

Bindungen zurückzuführen ist. Im Falle des Arylbis-dioxolanons **8e** setzt die Gelbildung erwartungsgemäß schon nach kurzer Zeit ein, da es aufgrund seiner Bifunktionalität als Vernetzermomomer wirkt. Übereinstimmend mit den Gesetzmäßigkeiten der radikalischen Polymerisation [14] nimmt im Falle von **8a** die zahlenmittlere Molmasse der gebildeten Polymeren proportional mit der Monomerkonzentration zu. Demgegenüber kann kein signifikanter Einfluß der Struktur der monomeren 2-Aryl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-one auf ihre radikalische Polymerisationsfähigkeit abgeleitet werden. Die spektroskopische Untersuchung der Polymeren deutet analog zu den Angaben von Bailey et al. [2] zu **8a** darauf hin, daß unter den angegebenen Bedingungen auch die Polymerisation der Monomeren **8b**, **8d** und **8e** unter weitgehender Öffnung des Dioxolanon-Rings abgelaufen ist. So sind in Analogie zu **8a** in den ¹H-NMR-Spektren der gebildeten Polymeren die Signale der Vinylprotonen im Bereich von 5,0 und 5,4 ppm verschwunden, enthalten die IR-Spektren der Polymeren jeweils eine intensive Bande im Bereich von 1800–1805 (C=O) und zeigen Dioxolanlösungen von Poly(**8a**) oder z.B. löslichem Poly(**8d**) im UV-VIS-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 325 nm, das auch für Derivate der Brenztraubensäure typisch ist. Neben der Lösungspolymeri-

sation wurde mit **8a** auch eine Substanzpolymerisation der flüssigen Mischung mit 60 Masse-% 2,2-Bis-[4(2-hydroxy-3-methacryloxypropyloxy)phenyl]propan (Bis-GMA) durchgeführt. Dabei konnte aus der Dichtedifferenz der Monomermischung und des ausgehärteten Copolymerisates ein Volumenschwupf von 7,5 % ermittelt werden. Da reines Bis-GMA (512,6 g/mol) einen Polymerisationsschwupf von 6,0 ergibt, läßt sich für das reine **8a** ein Schwupfwert von ca. 9,8 % ableiten. Eine weitere Verringerung des Schwupfes ergibt sich nach Bailey [15] aber erst im Falle einer doppelten Ringöffnungspolymerisation von bicyclischen Monomeren. Leider war die Bismethylenverbindung **8e** in den üblichen Methacrylaten nicht löslich, so daß eine Abschätzung des Polymerisationsschwupfes dieser bicyclischen Verbindung nicht erfolgen konnte.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi-Schmelzpunktapparat gemessen und sind unkorrigiert. Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden ein EM 390 (Perkin-Elmer, 90 MHz) sowie ein AC 300F (Bruker 300 MHz) eingesetzt. Es wurde in CDCl₃ mit Tetramethylsilan als internem Standard gemessen. Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR 1600 (Perkin-Elmer) aufgenommen (KBr). Die Ausgangsstoffe sind kommerziell verfügbar (FLUKA) und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Lösungsmittel wurden über Molsieb absolutiert.

2,6-Di(hydroxymethyl)-4-methylphenol-Na-Salz-Monohydrat (modifizierte Vorschrift nach [6]) (1)

Zu 50 g (1,25 mol) Natriumhydroxid in 200 ml dest. Wasser werden unter Rühren 108 g (1 mol) p-Kresol gegeben, wobei die Temperatur auf 38–40 °C ansteigt. Dann gibt man ebenfalls in einer Portion 215 g (2,5 mol) ca. 36,5 %ige Formaldehydlösung dazu, durchmischt und läßt über Nacht stehen. Danach wird die breiige Masse gut durchgerührt und nochmals einen Tag bei Raumtemperatur stehengelassen. Es wird scharf abgesaugt, der erhaltene Niederschlag mit 450 ml Ethanol ca. 2 Std. gut verrührt, erneut abgesaugt und bei 90–100 °C i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 130–140 g (63–67 %) Gehalt: 98–99 % (HCl-Titr.) Fp. 200–250 °C (Zers.)

C₉H₁₃NaO₄ Ber.: C 51,92 H 6,29 Na 11,05 H₂O 8,65 (208, 109) Gef.: C 51,54 H 6,24 Na 10,93 H₂O 8,40

¹H-NMR (90 MHz, DMSO-d₆): 2,05 (s, 3 H, CH₃); 4,42 (s, 4 H, CH₂); 3,9–5,0 (b, OH); 6,40 (s, 2 H, CH-arom.)

1,3-Di(hydroxymethyl)-2-isopentyloxy-5-methylbenzol (2a)

41,6 g (0,2 mol) **1**, 30,2 g (0,2 mol) i-Pentylbromid und 200 ml DMF werden unter Rühren 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dann läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und gießt auf Wasser/Eis. Der erhaltene Feststoff wird abgesaugt, i. Vak. bei 40°C getrocknet und aus 200 ml Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Ausbeute: 20,5 g (43 %) Fp. 67–68°C (farblose, wattige Nadeln)

C₁₄H₂₂O₃ Ber.: C 70,55 H 9,31
(238,32) Gef.: C 70,39 H 9,36

¹H-NMR (90 MHz): 0,98 (d, 6 H, CH₃-CH); 1,75 (m, 3 H, CH₂-CH); 2,15 (b, 2 H, OH) 2,33 (s, 3 H, CH₃-arom.); 3,90 (t, 2 H, OCH₂CH); 4,70 (s, 4 H, CH₂OH); 7,15 (s, 2 H, CH-arom.)

¹³C-NMR (75 MHz): 20,80 (CH₃-arom.); 22,67 (CH₃-CH); 25,02 (CH-CH₃); 39,30 (CH₂-CH); 61,15 (OCH₂); 73,69 (CH₂OH); 129,36 (CH-arom.); 133,76 (CCH₂OH); 134,01 (CCH₃-arom.); 153,03 (C-O-arom.)

2-Benzoyloxy-1,3-di(hydroxymethyl)-5-methylbenzol (2b)

41,6 g (0,2 mol) **1**, 25,3 g (0,2 mol) Benzylchlorid und 200 ml DMF werden analog **2a** umgesetzt und das Rohprodukt aus Toluol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.

Ausbeute: 27,2 g (53 %) Fp. 112–113°C

C₁₆H₁₈O₃ Ber.: C 74,39 H 7,02
(258,30) Gef.: C 74,48 H 6,93

¹H-NMR (90 MHz): 2,30 (m, 5 H, CH₃ + 2 OH); 4,60 (s, 4 H, CH₂); 4,86 (s, 2 H, CH₂-Phenyl); 7,12 (s, 2 H, CH-Phenoxy); 7,35–7,55 (m, 5 H, Phenyl)

¹³C-NMR (75 MHz): 20,81 (CH₃); 60,87 (CH₂OH); 77,48 (OCH₂Ph); 128,13; 128,42; 128,70; 129,11; 129,54; 133,89; 134,39; 136,91 (alle C-arom.); 152,46 (arom. C-O-)

2-Isopentyloxy-5-methylisophthaldialdehyd (3a)

19,4 g (0,09 mol) Pyridiniumchlorchromat werden in 150 ml absolutem Methylenchlorid vorgelegt. Dann tropft man eine Lösung von 7,14 g (0,03 mol) 1,3-Di(hydroxymethyl)-2-isopentyloxy-5-methylbenzol (**2a**) in 50 ml Methylenchlorid innerhalb 5 Min. zu und rührt ca. 2 Std., wobei sich das Reaktionsgemisch schwarz färbt. Das Produkt wird in 100 ml Ether aufgenommen, filtriert, der schwarze Rückstand noch zweimal mit 50 ml Ether ausgezogen und die vereinigten organischen Fraktionen über eine kurze mit Florisil beladene Säule gereinigt. Die erhaltene grünliche Lösung wird durch wiederholte Filtration mittels Kieselgel oder Umlösen aus Petrolether entfärbt, eingengt und der gebildete Feststoff i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 5,85 g (83 %) Fp. 43,5–44,5°C (farbloser Feststoff)

C₁₄H₁₈O₃ Ber.: C 71,77 H 7,74
(234,28) Gef.: C 72,20 H 7,90

¹H-NMR (90 MHz): 0,95 (d, 6 H, 2 x CH₃-CH); 1,72 (m, 3 H, CH-CH₂); 2,38 (s, 3 H, CH₃Ph); 4,10 (t, 2 H, CH₂O); 7,90 (s, 2 H, CH-arom.); 10,40 (s, 2 H, CHO)

¹³C-NMR (75 MHz): 20,56 (CH₃-arom.); 22,59 (CH₃-CH); 24,94 (CH-CH₃); 38,60 (CH₂-CH); 79,15 (CH₂OAr); 129,92; 134,60 (CH-arom.); 135,16 (C-CH₂OH); 162,95 (arom. C-O); 188,75 (CHO)

IR: 1693 (s, C=O)

2-Benzoyloxy-5-methylisophthaldialdehyd (3b)

25,8 g (0,1 mol) **2b** werden mit 66,0 g (0,3 mol) Pyridiniumchlorchromat in 600 ml Methylenchlorid analog **2a** umgesetzt.

Ausbeute: 19,9 g (78 %) Fp. 104–106°C

C₁₆H₁₄O₃ Ber.: C 75,57 H 5,55
(254,27) Gef.: C 75,73 H 5,63

¹H-NMR (90 MHz): 2,43 (s, 3 H, CH₃); 5,17 (s, 2 H, CH₂); 7,40 (s, 5 H, CH-Phenyl); 7,90 (s, 2 H, CH-Phenoxy); 10,38 (s, 2 H, Aldehyd)

¹³C-NMR (75 MHz): 20,59 (CH₃); 81,68 (CH₂); 128,87 128,94 129,05 129,11 129,26 130,19 134,65 135,05 135,14 135,18 135,31 (alle C-arom.); 161,63 (arom. C-O); 188,63 (CHO)

IR: 1686(s, C=O)

1,6-Di(4-formylphenoxy)-hexan (modifizierte Vorschrift nach [16]) (4)

24,4 g (0,2 mol) p-Hydroxybenzaldehyd, 24,4 g (0,1 mol) 1,6-Dibromhexan und 13,2 g (0,2 mol) KOH (85 %) werden analog **2** in 80 ml DMF umgesetzt. Zur Reinigung kristallisiert man das noch feuchte Produkt aus Ethanol/Wasser um und trocknet bei 70–80°C.

Ausbeute: 18,2 g (52 %) Fp. 109–110°C (beigefarbene Kristalle) Lit.[16] = 108–109°C

C₂₀H₂₂O₄ Ber.: C 73,60 H 6,80
(326,38) Gef.: C 73,93 H 6,83

¹H-NMR (90 MHz): 1,5–1,75 (m, 4 H, 2 CH₂); 1,75–2,0 (m, 4 H, 2 CH₂CH₂O); 4,05 (t, 4 H, CH₂O); 6,98 (d, 4 H, J = 9 Hz, 2 x 2 CH-arom.); 7,84 (d, 4 H, J = 9 Hz, 2 x 2 CH-arom.); 9,97 (s, 2 H, CHO)

IR: 1687 (s, C=O)

1,2-Di(4-formylbenzoyloxy)-ethan (5)

15,0 g (0,1 mol) 4-Formylbenzoesäure, 3,0 g (0,048 mol) Ethylenglykol und 1,0 g (0,01 mol) 4-Dimethylaminopyridin werden in 150 ml absolutem Methylenchlorid gelöst bzw. suspendiert und auf 0°C gekühlt. Unter Rühren werden innerhalb 10 Min. 22,0 g (0,11 mol) Dicyclohexylcarbodiimid zugegeben. Man läßt 12 Std. bei Raumtemperatur nachrühren, filtriert den ausgefallenen N,N'-Dicyclohexylharnstoff ab, engt das Filtrat am Rotationsverdampfer bis auf 70 ml ein und filtriert die noch heiße Lösung erneut. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt, der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert und das Produkt bei 60–70°C i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 11,05 g (71 %) Fp. 125–126°C (farblose Kristalle)

C₁₈H₁₄O₆ Ber.: C 66,25 H 4,32
(326,29) Gef.: C 66,22 H 4,41

¹H-NMR (90 MHz): 4,72 (s, 4 H, CH₂); 7,9 (d, 4 H, CH-arom., J=9Hz); 8,22 (d, 4 H, CH-arom., J = 9 Hz); 10,17 (s, 2 H, CHO)

¹³C-NMR (75 MHz): 63,15 (CH₂); 129,55 (4 CH-arom.); 130,25 (4 CH-arom.); 134,63 (2 CH-arom.); 139,39 (2 CH-arom.); 165,34 (CO₂); 191,51 (CH=O)

IR: 1722 (s,sh, C=O)

2-Aryl-5-brommethyl-1,3-dioxolan-4-one (allg. Vorschrift) (6a–l)

10 mmol Aldehyd, 0,05 g (0,26 mmol) p-Toluolsulfonsäuremonohydrat und 10,5 mmol β-Brommilchsäure je Formylgruppe

werden unter Argon in 30 ml Benzol vorgelegt und am Wasserabscheider solange erhitzt, bis die Wasserabscheidung (ca. 4-5 Std.) beendet ist. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch ca. 15 Std. weiterkochen. Die hellgelbliche Lösung wird nach dem Abkühlen mit 100 ml 10 %iger kalter NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. eingengt. Der verbleibende Rückstand wird im Feinvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Tab. 2).

Synthese von 6j aus 1,3-Di(bismethoxymethyl)benzol

9,0 g (40 mmol) 1,3-Di(bismethoxymethyl)benzol [10] und 13,6 g (80 mmol) β-Brommilchsäure werden in 200 ml absolutem Toluol unter Stickstoff 5 Std. am Soxhlet (gefüllt mit Molsieb A4) gekocht. Man läßt abkühlen und wäscht die Lösung mit 100 ml 5 %iger NaHCO₃-Lösung, 50 ml 5 %iger

NaHCO₃-Lösung und 250 ml Wasser. Es wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Toluol i. Vak. abdestilliert. Ausbeute: 12,1 g (70 %) ¹H-NMR: 20-25 % Isophthaldialdehyd + 75-80 % 6j

β-Brommilchsäure-Na-Salz

4,0 g (0,1 mol) Natriumhydroxid, gelöst in 20 ml Wasser, werden unter Kühlen und Rühren zu einer Lösung von 16,9 g (0,1 mol) β-Brommilchsäure in 25 ml Wasser getropft und die Lösung dann i. Vak. bei ca. 60 °C bis zur Trockne eingengt. Man erhält ein leicht gelbliches, hochviskoses Öl, das mit 100 ml abs. Ethanol gut verrührt wird, bis die Mischung homogen ist. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas Ethanol gewaschen und bei 70-80 °C getrocknet. Ausbeute: 11,1 g (58 %) Fp. 145 °C (farbloses Pulver)

Tabelle 2 Analysen der 2-Aryl-5-brommethyl-1,3-dioxolan-4-one (6a-l)

Nr.	Isome- ren- verh.	Reak- tionszeit (Std.)	Ausbeute (%)	Fp. (°C) (umkrist. aus)	Summenformel (Molmasse)	Analyse: Ber./Gef. C H Br			ν(C=O) (cm ⁻¹)
6a	2:1	20	65	60-62 ^{a)} (Petrolether ausgerührt)	C ₁₀ H ₉ BrO ₃ (257,09)	46,72 46,50	3,53 3,53	31,09 31,25	1782
6b	1:1	20	64	77-79 (EtOH)	C ₁₂ H ₁₁ BrO ₅ (315,13)	45,73 45,96	3,52 3,46	25,36 25,18	1721; 1801
6b	cis		22	98-100 (EtOH)	C ₁₂ H ₁₁ BrO ₅ (315,13)	45,73 45,66	3,52 3,46	25,36 25,76	1730; 1805
6c	2:1	21	48	109 (Tetra)	C ₁₁ H ₈ BrNO ₃ (282,10)	46,83 46,72	2,86 2,67	28,33 ^{l)}	1805; 2228 (CN)
6c	cis		28	133-134 (EtOH)	C ₁₁ H ₈ BrNO ₃ (282,10)	46,83 47,01	2,86 2,75	28,33 ^{b)} 27,94	1804; 2228 (CN)
6d	3:2	20	75	51-54 (Petrolether ausgerührt)	C ₁₀ H ₈ ClBrO ₃ (291,54)	41,20 40,96	2,74 2,65	27,41 ^{k)} 30,60	1800
6d	cis		23	76-78 (Tetra)	C ₁₀ H ₈ ClBrO ₃ (291,54)	41,20 41,07	2,74 2,67	27,41 ^{c)} 29,71	1796
6e	3:2	6	58	86-88 (EtOH)	C ₁₀ H ₈ BrNO ₅ (302,09)	39,76 39,75	2,67 2,66	26,45 ^{d)} -	1808
6f	cis	6	42	119-120 (EtOH)	C ₁₀ H ₈ BrNO ₅ (302,09)	39,76 39,59	2,67 2,83	26,45 ^{e)} -	1796
6g	10:1	20	42	Kp _{0,015mbar} =138 (Petrolether ausgerührt)	C ₁₁ H ₁₁ BrO ₃ (271,12)	48,73 nicht best.	4,09	29,48	
6h	3:1	21	12	59-62 (Petrolether ausgerührt)	C ₁₁ H ₁₁ BrO ₄ (287,12)	46,01 nicht best.	3,86	27,83	
6i ^{g)}	cis	13-16	57	196-200 (Etac)	C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ O ₆ (436,07)	38,56 38,49	2,77 2,77	36,65 ^{f)} 36,38	1798
6j	1:1	20	81 ^{h)}	Wachs	C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ O ₆ (436,07)	38,56 nicht best.	2,77	36,65	1799
6j	cis		5	135-140 (1. Toluol, 1:2 ausfrieren, 2. EtOH _{abs.})	C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ O ₆ (436,07)	38,56 38,56	2,77 2,77	36,65 n.b.	1802
6k	1:1	8	73 ⁱ⁾	Wachs	C ₂₀ H ₂₄ Br ₂ O ₇ (536,22)	44,80 44,80	4,51	29,81	1799
6k	cis		7,5	175-180 (EtOH _{abs.})	C ₂₀ H ₂₄ Br ₂ O ₇ (536,22)	44,80 45,16	4,51 4,63	29,81 28,52	
6l	3:2	5	79 ⁱ⁾	Wachs	C ₂₄ H ₂₀ Br ₂ O ₁₀ (628,23)	45,88	3,21	25,44	

a) Kp 0,03 mbar = 138 °C; b) N Ber.: 4,97 Gef.: 4,78; c) Cl Ber.: 12,16 Gef.: 11,39 d) N Ber.: 4,64 Gef.: 4,44 e) N Ber.: 4,64 Gef.: 4,38 f) O Ber.: 22,01 Gef.: 22,36 g) 13 ml Benzol/10 mmol Terephthaldialdehyd, Produkt fällt nach längerer Kühlung (0-5 °C) direkt aus Mutterlauge aus h) enthält ca. 5 % Aldehyd i) enthält ca. 10-15 % Aldehyd k) Cl Ber.: 12,16 Gef.: 13,54 l) N Ber.: 4,97 Gef.: 5,15

$C_3H_5BrO_3$ Ber.: C 18,87 H 2,11 Br 41,85
(190,98) Gef.: C 18,88 H 2,03 Br 41,97
 1H -NMR (90 MHz, CD_3OD): 3,65 (d, 2 H, CH_2Br); 4,10–4,20 (m, 1 H, CH); 4,72 (s, 1 H, OH)

Bis(trimethylsilyl)-brommilchsäure (7)

Zu einer Suspension von 9,55 g (0,05 mol) β -Brommilchsäure-Na-Salz in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran werden unter Argon und Rühren bei 0°C 10,85 g (0,1 mol) Trimethylsilylchlorid zugetropft (ca. 5 Min.). Innerhalb weiterer 5 Min. tropft man eine Lösung von 5,05 g (0,05 mol) Triethylamin in 10 ml Tetrahydrofuran zu. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man noch 30 Min. bei ca. 0°C und dann 40 Std. bei Raumtemperatur nach. Die Suspension wird abgesaugt, mit Ether gewaschen, die vereinigten organischen Phasen am Rotationsverdampfer eingengt und das erhaltene Rohprodukt (14,8 g) im Feinvakuum destilliert.

Ausbeute: 12,75 g (81 %) $K_{P0,025mbar} = 50-52^\circ C$

1H -NMR (90 MHz): 0,15 (s, 9 H, 3 x CH_3); 0,32 (s, 9 H, 3 x CH_3); 3,48–3,74 (m, 2 H, CH_2); 4,33–4,52 (m, 1 H, CH)

Synthese von 5-Brommethyl-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-on (6a) aus Bis(trimethylsilyl)-brommilchsäure (7)

1,06 g (10 mmol) Benzaldehyd (frisch dest.), 20 ml absolutes Methylenchlorid und 0,1 ml (ca. 0,5 mmol) Trifluormethansulfonsäuretrimethylsylester werden unter Argon in einem ausgeheizten Kolben mit Septum auf $-70^\circ C$ gekühlt und unter Rühren 3,44 g (11 mmol) 7 zugespritzt. Man läßt unter weiterem Rühren innerhalb 14 Std. auf Raumtemperatur erwärmen, wäscht das Reaktionsgemisch mit 50 ml 10%iger $NaHCO_3$ -Lösung und trocknet über Na_2SO_4 . Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt und 1H -NMR-spektroskopisch untersucht.

Ausbeute: 1,0 g (gelbes Öl, 50 % Benzaldehyd + 50 % 6a)

2-Aryl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-one (allg. Vorschrift) (8a–e)

10 mmol Brommethyldioxolanon 6, gelöst in 20 ml absolutem Ether (6c THF, 6i CH_3CN), werden auf 0–5°C gekühlt und unter Argon und Rühren 1,52 g (10 mmol) DBU je Brommethylgruppe, gelöst in 10 ml Ether (6c THF, 6i CH_3CN , 6j + 5 ml CH_3CN) zugetropft. Als Polymerisationsinhibi-

tor wird dem Reaktionsgemisch etwas Hydrochinonmonomethylether zugesetzt. Man rührt noch 2–3 Std. nach, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und saugt von ausgefallenem DBU-Hydrochlorid ab (8e fällt aus CH_3CN , DBU-HCl bleibt gelöst). Die Lösung wird i.Vak. bei Raumtemperatur eingengt, der Rückstand im Feinvakuum getrocknet und destilliert (8a) bzw. aus Petrolether bei $-78^\circ C$ umkristallisiert (Tab. 3).

Polymerisationen

Zur Lösungspolymerisation werden Monomer, DMF und Initiator in Schlenkgefäße eingewogen, in der üblichen Weise entgast, unter Argon verschlossen und im Thermostaten erwärmt. Nach der entsprechenden Zeit werden die Polymerisationsgefäße in einem Aceton/Trockeneis-Bad abgekühlt und die Polymerisationslösung in der zehnfachen Menge Methanol ausgefällt. Aus den im Feinvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Polymeren wurde der Monomerumsatz gravimetrisch ermittelt. Die Bestimmung der zahlenmittleren Molmasse erfolgte von umgefällten Proben (THF/Methanol) mittels Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polymethylmethacrylat-Standards.

Literatur

- [1] R. Ramage, J. Griffiths, F. E. Shutt, J. Chem. Soc. **1984**, 1531
- [2] W. J. Bailey, P. Z. Feng, Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. **28** (1) (1987) 154
- [3] D. Seebach, R. Imwinkelried, G. Stucky, Helv. Chim. Acta **70** (1987) 448
- [4] W. J. Bailey, J. L. Chou, P. Z. Feng, B. Issari, V. Kuruganti, L. L. Zhou, J. Macromol. Sci.-Chem. **A-25** (1988) 781
- [5] Y. L. Mao, V. Boekelheide, J. Org. Chem. **45** (1980) 2746
- [6] F. Ullmann, K. Brittner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42** (1909) 2539
- [7] G. Piancatelli, A. Scetra, M. D'Aura, Synthesis **1982**, 245
- [8] K. E. Koenig, G. M. Lein, P. Stuckler, T. Kaneda, D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 3553
- [9] R.-G. Xie, Z.-J. Zhang, J.-M. Yan, D.-Q. Yan, Synth. Commun. **24** (1994) 53
- [10] E. Schmitz, Chem. Ber. **91** (1958) 410

Tabelle 3 Analysen der 2-Aryl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-one (8a–e)

Nr.	Ausbeute (%)	Fp. ($^\circ C$) (umkr. aus)	Summenformel (Molmasse)	Analyse: Ber./Gef.		ν (C=O, C=C) (cm^{-1})
				C	H	
8a	78	36 $K_{P0,15mbar}=74$	$C_8H_8O_3$ (176,18)	68,18 68,05	4,58 4,47	1803, 1667
8b	60	75–79 (Ether)	$C_{12}H_{10}O_5$ (234,20)	61,54 61,22	4,30 4,58	1799, 1671, 1724 (C=O-Ester)
8c	30	86–87 (Petr.-ether)	$C_{11}H_7NO_3$ (201,17)	65,67 65,43	3,51 3,62	N 6,96 6,98 1788, 1667, 2230 (CN)
8d	48	67–68,5 (Petr.-ether)	$C_{10}H_7ClO_3$ (210,61)	57,02 56,78	3,35 3,33	Cl 16,84 15,55 1795, 1665
8e	38	145–149	$C_{14}H_{10}O_6$ (274,22)	61,32 61,14	3,68 3,75	1800, 1664

nmono-
ch, läßt
allenem
l bleibt
r einge-
estilliert
Tab. 3).

und In-
Weise
ostaten
lymeri-
hlt und
ethanol
onstanz
gravi-
n Mol-
l) mit-
ng von

. 1984,
Chem.
Chim.
iganti,
781
) 2746
es. 42
2, 245
, D. J.
Com-

2)
ster)

[11] R. Noyori, S. Murata, M. Suzuki, Tetrahedron **37** (1981) 3899
[12] S. L. Schreiber, J. Reagan, Tetrahedron Lett. **27** (1986) 2945
[13] D. Seebach R. Imwinkelried, T. Weber in Modern Synthetic Methods Vol. 4 Editor: R. Scheffold, Springer Verlag, Berlin und Heidelberg 1986, S. 128
[14] H. G. Elias in Makromoleküle, Bd. 1, Hüthig & Wepf Verlag, Basel-Heidelberg-New York 1990, S. 467

[15] W. J. Bailey, J. Elastoplast **5** (1993) 142
[16] G. Greber, Makromol. Chem. **22** (1957) 183

Korrespondenzanschrift:
Dr. F. Zeuner
Ivoclar Aktiengesellschaft
Bendererstr. 2
FL-9494 Schaan, Liechtenstein

Jacob, Rebecca (ASRC)

461099

From: STIC-ILL
Sent: Monday, August 25, 2003 2:40 PM
To: Jacob, Rebecca (ASRC)
Subject: FW: REQUEST FOR JOURNAL ARTICLES

-----Original Message-----

From: McClendon, Sanza
Sent: Monday, August 25, 2003 2:39 PM
T : STIC-ILL
Subject: REQUEST FOR JOURNAL ARTICLES

Sanza McClendon
Art Unit: 1711
Telephone: 305-0505

Application: 09/934,655

Micro

Articles Requested:

Polymer Preprints. 39(1)m 373-374, 1998. Belfield, Kevin et al
Macromolecules. 30 (22), 6985-6988, 1997. Belfield, Kevin et al
Polymer Preprints. 38(1), 199-200, 1997. Belfield Kevin et al
Journal fuer Praktische. 337(6), 478-85, 1995. Zeuner, F et al
Macromolecules. 27(14), 3698-701, 1994. Yokozawa et al
Agnew Chem. 64, 544-53, 1952. no author listed.

thank you

COMPLETED

Zur Polymerisation ungesättigter Dioxolan

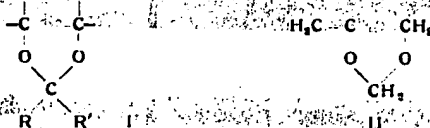
Von Dr.-Ing. HANS ORTH, Troisdorf*)

Wissenschaftliches Laboratorium der Dynamit A.-G.

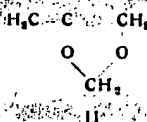
Nach einer Definition des Begriffes Dioxolan wird das Polymerisationsverhalten dieser Verbindungen, soweit sie durch eine oder mehrere, semicyclisch gebundene Doppelbindungen charakterisiert sind, besprochen. An Beispielen ein- und zweifach ungesättigter Vertreter wird gezeigt, daß die Polymerisation als kryptokationische Reaktion anzusprechen und in die Reihe der Ionenkettenpolymerisationen einzuordnen ist. Die wichtigsten Eigenschaften der Polymerisate sowie verschiedener Mischpolymerisate werden mitgeteilt und auch das physikalische Verhalten der Produkte hinsichtlich ihrer technischen Verwendbarkeit wird kurz gestreift.

Nomenklatur und historische Entwicklung

Mit dem Namen Dioxolane, oder genauer 1,3-Dioxolane, belegte man, vorwiegend im angelsächsischen Schrifttum¹⁾, die auf verschiedenen Wegen zugänglichen pentacyclischen Acetale und Ketale von 1,2-Alkylenglykolen, die sich in der allgemeinsten Form durch folgenden Ausdruck (I) wiedergeben lassen:

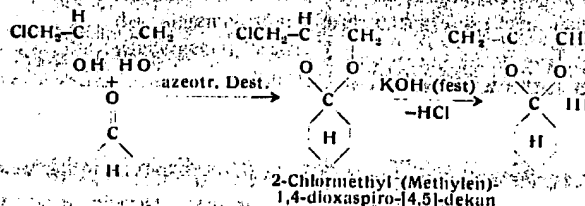


R und R' können sowohl Wasserstoff als auch andere Reste der aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, hydroaromatischen oder heterocyclischen Reihe sein, je nachdem, ob Aldehyde oder Ketone dieser oder jener Gruppe als Oxo-Komponenten bei der Acetalisierung Verwendung finden. Gemeinsam ist jedoch allen hier interessierenden Vertretern, daß sie in den korrespondierenden 3(4,5)-Stellungen mindestens eine semicyclisch gebundene Doppelbindung tragen, die sie befähigt, unter bestimmten, noch näher zu erörternden Bedingungen eine Polymerisation einzugehen. Als einfachstes Beispiel sei das 4-Methylen-1,3-dioxolan angeführt, das man, wie II zeigt, als Formaldehyd-acetal des Propen(1)-diol(2,3) auffassen kann:

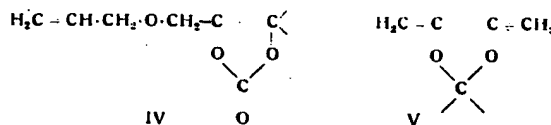


Im Zuge unserer Arbeiten über die Additionsfähigkeit des Spiro-[3,3]-2,5-dioxaheptans gegenüber Polyoxo-Verbindungen sowie mehrfach ungesättigter cyclischer Acetale mit ungesättigter Bindung in Allyliden-Gruppierung gegenüber Polyalkoholen²⁾ studierten wir vor Jahren bereits das Verhalten eines Ketals mit semicyclischer Doppelbindung bei der Polymerisation³⁾. Es war das Cyclohexyliden-ketal des genannten Propen(1)-diol(2,3), der Enolform des Acetols. Die Verbindung ist analog zu einem von H. O. L. Fischer, E. Baer und L. Feldmann angegebenen Verfahren^{4, 5)} sehr leicht durch Umsetzung des Glycerin-2-monochlorhydrins mit Cyclohexanon zugänglich.

Dabei entsteht über die isolierte Zwischenstufe des Chlorpropylen-ketals durch Erhitzen desselben mit fixen Alkalien unter Abspaltung von Chlorwasserstoff das ungesättigte Ketal III, $Kp_{12} = 71-73^\circ$ in einer Ausbeute von etwa 75-80% d.Th.⁶⁾



Daß wir uns bei den ersten Polymerisationsversuchen mit diesem Ketal der Peroxyde und verschiedener Redoxkontakte als Aktivierungsmittel bedienten, war zweifellos ein Fehlgriff. Vor allem dann, wenn man sich an das Verhalten der einigermaßen vergleichbaren Vinyläther und cyclischen Enoläther erinnert⁷⁾. Wir haben daher sehr bald diese Katalysatoren durch die bekannten Komplexverbindungen des Borfluorids, wie Borfluorid-dihydrat und Borfluorid-ätherat, ersetzt. Die Polymerisation sprang unverzüglich an; die Eigenschaften der meist dunkel gefärbten Polymerisate waren jedoch nicht gerade verlockend. Längere Zeit bearbeiteten wir dann die Addition polyfunktioneller Verbindungen, vornehmlich der Polyalkohole, an die genannten cyclischen Acetale mit ungesättigter Bindung in Allyliden-Gruppierung. Etwa Ende 1950 wurde uns bekannt, daß in USA bereits zu früherem Zeitpunkt die Polymerisation ungesättigter Dioxolane zum Gegenstand mehrerer Patente gemacht worden war. Teils befinden sie sich im Besitz von Du Pont⁸⁾, teils von der Cyanamid Comp.⁹⁾, teils auch von der Eastman Kodak Comp.¹⁰⁾. Einige der Patente seien hier übergangen. Sie behandeln die Aufspaltung gesättigter 1,3-Dioxolane⁷⁾ oder die Polymerisation und Mischpolymerisation von Dioxolanen⁸⁾, die durch eine Keto-Gruppe in 2-Stellung und ungesättigte Bindung in Allyläther-Gruppierung charakterisiert sind (IV):



Ausbeuten sind dabei meist nahezu quantitativ. Für die Weiterverarbeitung auf das jeweilige ungesättigte Dioxolan ist die Isolierung des halogenierten Acetals bzw. Ketals häufig nicht erforderlich, vielmehr kann man sogleich, nach Entfernung des Schleppmittels, das Rohprodukt der Alkalibehandlung unterwerfen.

- *) Auf das Verhalten der Ketenacetale mit ringförmiger Struktur wird noch in anderem Zusammenhang zurückzukommen sein.
¹⁾ Vgl. AP. 2394862 v. 29. 5. 1942.
²⁾ Vgl. AP. 2522680 v. 20. 7. 1949.
³⁾ Vgl. AP. 2415638 v. 15. 8. 1942 sowie AP. 2382640 v. 8. 9. 1943.

*) Vorgetr. auf der Tagung der Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ der GDCh am 23. Mai 1952 in Frankfurt M.

¹⁾ Vgl. A. M. Patterson u. L. T. Capell: The Ring index, Reinhold Publishing Corporation 1940, S. 43. — In der deutschen Literatur gab man bislang der mehr umschreibenden Ausdrucksweise wohl den Vorzug und bezeichnete demnach den einfachsten Vertreter der Reihe, das 1,3-Dioxolan, als Äthylen-methylen-dioxyd bzw. Formaldehyd-äthylen-acetal bzw. Glykol-methylenäther und das homologe 2-Methyl-1,3-dioxolan als Äthylen-äthyliden-dioxyd bzw. Acetaldehyd-äthylen-acetal bzw. Glykol-äthyliden-äther u.s.f. Vgl. u. a. Beilstein XIX, S. 2 und XIX, 1. Erg.-Bd. S. 609ff.

²⁾ Vgl. Kunststoffe 41, 454 [1951].

³⁾ Unveröffentlicht.

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1732 [1930].

⁵⁾ Abweichend von der früheren Arbeitsweise und den uns erst später bekannt gewordenen Angaben im A. P. 2415638 vom 15. 8. 1942 haben wir uns bei der Acetalisierung hier und in zahlreichen anderen Fällen der azeotropen Destillation in Gegenwart saurer Kontakte, meist Benzol- oder Toluolsulfonsäure, bedient, wobei aus Schleppmittel für das Reaktionswasser entweder Aromaten oder verschiedentlich auch niedere Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe, wie Petroläther, Verwendung fanden. Die

Anders verhält es sich jedoch mit einem Patent der *Firestone, Tire and Rubber Comp.*¹⁰⁾. Es berührt unser heutiges Thema eng. Das Wesentliche dieses Erfindungsgedankens ist:

Ungesättigte Dioxolane des Formeltyps V lassen sich entweder als solche oder im Gemisch mit anderen Vinyl-Verbindungen, wie Vinylhalogeniden, Vinylestern oder entsprechenden Nitrilen in harzartige Produkte überführen, wenn man sie in Gegenwart geeigneter Katalysatoren der Polymerisation oder Mischpolymerisation unterwirft. Als Katalysatoren werden solche des *Friedel-Crafts*-Typs genannt, u. a. SnCl_4 , AlCl_3 , CdCl_2 und ZnCl_2 , die in Mengen bis zu 2,5 %, bezogen auf das Monomere, angewendet werden. Die erhaltlichen Polymerisate sollen, je nach Metallsalz, gelbliche, meist aber rötlich-braun gefärbte, zähe Massen darstellen, die als Plastiziermittel und Zusätze für andere Harze empfohlen werden. Bei dem einfachsten gebauten Formaldehydacetale (vgl. II) wird die Polymerisationsdauer bei 2 % Katalysatorzusatz mit 18–20 h angegeben und das erhaltliche Polymerisat als klares, weiches Produkt beschrieben. Das zweifach ungesättigte Acetal der schematisierten Formel V mit Methylengruppe in 2-Stellung, also auf Basis von Formaldehyd als Oxokomponente, soll außerdem bei vierstündiger Belichtung mit kurzwelligem Licht zu einem harten Harz polymerisieren.

Bei näherem Studium dieses Patentes fiel uns auf: Einmal bediente man sich bei den Katalysatoren nicht der Mitwirkung sog. Kokatalysatoren, da doch bekannt ist, daß diese sich bei Verbindungen vom Vinyläther-Typ, mit welchen die ungesättigten Dioxolane der geschilderten Art ja viel Ähnlichkeit haben, durch eine besondere Aktivität auszeichnen¹¹⁾. Zweitens griff man, mit Ausnahme des unter V wiedergegebenen zweifach ungesättigten Dioxolans, das bei der Lichtpolymerisation allmählich zu einem harten Produkt führen soll, für die Gewinnung härterer Polymerisate stets zur Mischpolymerisation mit Vinyl-Verbindungen, z. B. dem Acrylnitril. Dabei wurden wiederum als Katalysatoren Peroxyde, bis zu 1,5 % bezogen auf das Monomeregemisch, verwendet. Gerade diese mußten aber auf Verbindungen vom Typ der Dioxolane besonders schlecht ansprechen. Es sei hier nur auf die Arbeiten von *F. R. Mayo*¹²⁾ sowie jene von *F. C. Foster*¹³⁾ über die Polymerisation von Monomerenpaaren verwiesen, deren eine Komponente nach dem Radikalmechanismus und deren andere nach dem Ionenkettenmechanismus polymerisiert. Merkwürdig schien endlich, daß ausschließlich von dem zweifach ungesättigten cyclischen Acetal die Rede ist, obschon sich in den Ausführungsbeispielen fast ausschließlich einfach ungesättigte Vertreter finden. Unsere Nachprüfung verschiedenster Beispiele ließ nun hinsichtlich der Polymerisationsfähigkeit von Gemischen aus ungesättigten Dioxolanen und üblichen Vinyl-Verbindungen (Methylmethacrylat oder Acrylnitril) — übereinstimmend mit unserer Annahme — erkennen, daß solche Gemische auf Peroxyde, soweit es wenigstens das Dioxolan betrifft, anscheinend sehr schlecht ansprechen. Indessen zeigte sich, daß Zinkchlorid, in Anteilen von 2–2,5 % bei Anwendung auf das schon eingangs erwähnte Cyclohexyldienketal des Propendiols, bei 20–24stündigem Schütteln des Monomeren mit dem Salz in der Tat eine Polymerisation auszulösen vermag. Jedenfalls führt das Ketal unter diesen Bedingungen bei allmählich zunehmender Viskosität, aber kaum merklicher Temperatursteigerung, zu einem sehr hellen bis wasserklaren Polymerisat von weichharzartigem Charakter, das nur an jenen

Stellen, wo das im Monomeren natürlich unlösliche Salz zusammenklumpte, eine Verfärbung nach gelb bis dunkelorange zeigte.

Es schien daher naheliegend, als Beschleuniger eine geeignete Komplexverbindung des Zinkchlorids zu verwenden. Wir wählten als erstes eine konzentrierte, etwa 25proz. Lösung von Zinkchlorid in absolutem Alkohol. Aus den Arbeiten *Meerweins* über Ansolvo- und Hydroxosäuren ist bekannt, daß man Metallhalogenide von Carbinolen, z. B. also die Chlorzink-Verbindungen der Alkohole, als die Ester der Hydroxosäuren mit der Formel: $[\text{ZnCl}_2] \text{R}^+$ auffassen kann, wobei der freien Säure der Formelausdruck: $[\text{ZnCl}_2] \text{H}^+$ zukommt. Da die konzentriert alkoholischen Zinkchlorid-Lösungen sauer reagieren, ist für diesen Fall das Vorhandensein von Alkoxosäuren: $[\text{ZnCl}_2] \text{H}^+$ anzunehmen, wobei die gegebenen Formulierungen den beiden Ionisationsmöglichkeiten der Alkohole



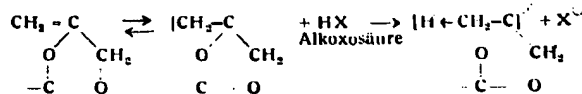
entsprechen. Welche der Formeln im Einzelfall vorkommt, hängt von der Natur des Alkohols ab¹⁴⁾.

Da also Zinkchlorid in fester Form, wenngleich in Mengen von 2 bis 2,5 %, eine Polymerisation auszulösen vermochte, mußte eine Alkoxosäure dieses Salzes dies noch viel eher tun. Zudem bestand hierbei der Vorteil, daß sich das Salz in Lösung befand und sehr wahrscheinlich homogene Polymerisate zu erhalten waren.

Der erste Versuch, bei dem als Monomeres wiederum das mehrfach erwähnte Ketal aus dem Propendiol und Cyclohexanon benutzt wurde, bestätigte diese Auffassung eindeutig. Versetzt man das Ketal mit 0,2 % einer 25proz. Lösung von Zinkchlorid in absolutem Alkohol, entsprechend 0,05 % an festem Metallsalz (das ist etwa $\frac{1}{20}$ der in dem bereits zitierten¹⁰⁾ amerikanischen Patent angegebenen Katalysatormenge), so beobachtet man folgendes: Nach wenigen Sekunden oder Minuten, je nach Starttemperatur, springt die Polymerisation unter sofortiger Entfärbung des meist gelblichen Monomeren¹⁵⁾, vorübergehend der Trübung und raschem Ansteigen der Temperatur an. Die frei werdende Polymerisationswärme ist so groß, daß es zur Vermeidung eines „Durchgehens“ erforderlich ist, die Reaktion durch äußere Kühlung zu mäßigen. Andernfalls steigt die Temperatur rasch auf 60, 80, 120° oder noch höher, wobei u. U. sogar völlige Verkohlung eintritt. Dies ist beispielsweise auch dann der Fall, wenn man die Konzentration des Katalysators auf das Doppelte bis Dreifache erhöht.

Zur Theorie des Polymerisationsablaufes

Somit stand eindeutig fest, daß die Polymerisation ungesättigter Dioxolane in die Reihe der Ionenkettenpolymerisation im weiteren Sinne einzuordnen ist, und daß es sich — in der *Meerweinschen* Interpretation — um einen kryptokationischen Reaktionsmechanismus im engeren Sinne handelt¹⁶⁾. Man wird sich hiernach den Polymerisationsstart etwa im Sinne nachstehender Gleichung vorzustellen haben:



¹⁰⁾ Vgl. AP. 2445733 v. 21. 7. 1945.

¹¹⁾ Vgl. u. a. D. D. Eley, A. W. Richards, *Trans Faraday Soc.* 43, 425 [1949] sowie C. E. Schildknecht, A. O. Zoss, M. McKinley, *Ind. Engng. Chem.* 39, 180 [1947]; C. E. Schildknecht, S. T. Gröss, ebenda 41, 1998 [1949]; C. E. Schildknecht, A. O. Zoss u. F. Grosser, ebenda 41, 2891 [1949], sowie K. Hamann, diese Ztschr. 63, 23 [1951].

¹²⁾ J. Amer. Chem. Soc. 66, 1594, 1600 [1944]; vgl. auch C. Walling, E. R. Briggs, W. Cummings u. F. R. Mayo, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 48 [1950].

¹³⁾ J. Polym. Sci. 5, 371 [1950].

¹⁴⁾ Vgl. Liebigs Ann. Chem. 455, 227 [1927].

¹⁵⁾ Vgl. hierzu auch Anmerkung ¹³⁾.

¹⁶⁾ Vgl. K. Hamann: „Über Ionenkettenpolymerisationen“ (diese Ztschr. 63, 231 [1951]), in welchem sich auch eine ausführliche Zusammenstellung der Literatur findet.

Der erste Reaktionsschritt besteht somit in einer Polarisierung der semicyclischen, das Sauerstoff-Atom tragenden Doppelbindung durch das elektrophile, die π -Elektronen der Doppelbindung absättigende Reagenz, nämlich die Alkoxosäure, in Richtung auf ein Kation mit der oben angegebenen Grenzformulierung. Träger der Polymerisationskette ist demnach eine polarisierte Molekel oder ein Ion.

Selbstverständlich wurden, und zwar wiederum zunächst an dem Cyclohexylidenketal des Propendiols, die verschiedensten Metallsalzlösungen in Alkohol hinsichtlich ihrer Wirksamkeit geprüft. So u. a. auch alkoholische Cadmiumchlorid-Lösung, zumal Cadmiumchlorid sich bei der Polymerisation der einigermaßen vergleichbaren Ketenacetale wohl am besten bewährt hat, auch wenn deren Polymerisationsgrad relativ niedrig ist¹⁷⁾. Keines der untersuchten Metallsalze reichte in der Wirksamkeit an das Zinkchlorid heran, das zudem noch den Vorteil der hervorragenden Löslichkeit in Alkohol besitzt.

Einigermaßen vergleichbar ist nur noch das Zinn(II)-chlorid, dessen alkoholische Lösungen bei gleicher Konzentration dem Zinkchlorid in der Wirkung nicht viel nachstehen. Als mindestens ebenso aktiv erwiesen sich ferner alkoholische Lösungen von Goldtrichlorid und Platintetrachlorid, doch scheiden diese Metallsalze schon wegen ihrer Neigung zur Verfärbung der Polymerisate aus.

Andererseits haben wir nun auch die verschiedensten Carbinole geprüft, wobei sich zeigte, daß beispielsweise eine gleich konzentrierte methanolische Lösung von Zinkchlorid viel schwächer und auch die wohl definierten Verbindungen des Zinkchlorids mit Borneol¹⁸⁾ erheblich träger

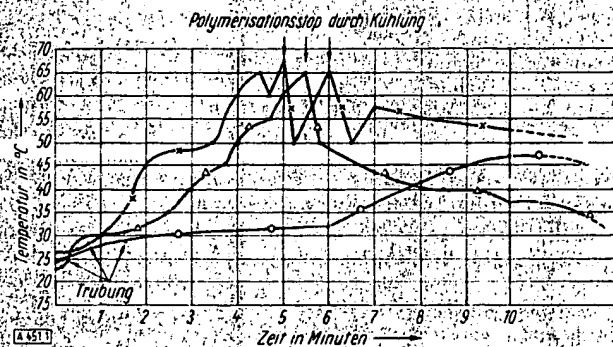


Bild 1
Zur Abhängigkeit der Katalysatorwirkung von der alkoholischen Komponente [Polymerisation des 2-Methylen-1,4-dioxaspiro (4,5)-decans]; Zeichenerklärung: x Äthylalkohol, Δ tert. Butylalkohol, \circ Methylalkohol (jeweils 0,1% $ZnCl_2$ als 25proz. alkohol. Lösung)

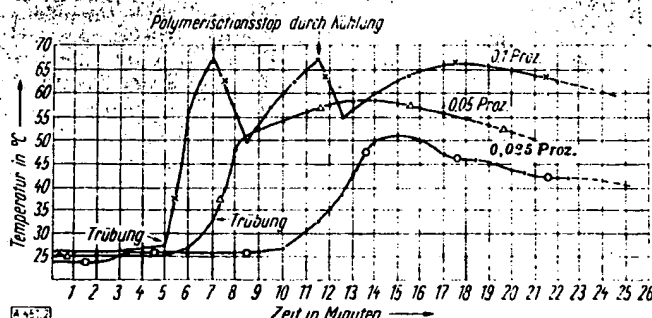


Bild 2
Polymerisationsverlauf des 2-Methylen-(1,4)-dioxaspiro (4,5)-decans in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration; Zeichenerklärung: x 0,1% $ZnCl_2$, Δ 0,05% $ZnCl_2$, Δ 0,025% $ZnCl_2$ (jeweils als 25proz. alkohol. Lösung)

¹⁷⁾ Vgl. P. R. Johnson, H. M. Barnes, S. M. McElvain, J. Amer. Chem. Soc. 62, 964 [1940]; S. M. McElvain, Chem. Rev. 45, 484 [1949].

¹⁸⁾ Vgl. H. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. 455, 240 [1927] sowie H. Meerwein, Th. Bersin, Fr. Montfort u. W. Rosinsky, Schriften d. Königsberger Gelehrtenesellschaft, naturwiss. Klasse, Heft 5.

in der Wirkung waren. Für die drei Alkohole, Methanol, Äthanol und Butanol ist dies in Bild 1 dargestellt, während Bild 2 den Polymerisationsablauf in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration, wiederum am Beispiel des Cyclohexylidenketals, veranschaulicht. Auf Lösungen von Zinkchlorid in anderen polaren Lösungsmitteln, wie Eisessig, sprechen ungesättigte Dioxolane wieder besser an, wenn auch die Wirkung hier im Vergleich zu äthylalkoholischen Lösungen des Metallsalzes bei gleicher Konzentration ebenfalls zurückbleibt. Auf die sonst noch geprüften Additionsverbindungen sei hier nicht weiter eingegangen.

Soweit die Frage des geeignetsten Katalysators und dessen Wirkungsmechanismus. Ergänzend sei erwähnt, daß die Polymerisation als Ionenkettenreaktion durch Antioxydantien, wie Phenole, nicht gehemmt wird, daß sich vielmehr ein geringer Zusatz von Hydrochinon sogar vorteilhaft auswirken kann¹⁹⁾.

Ferner bietet das Arbeiten im Stickstoff-Strom gelegentlich Vorteile, nämlich dann, wenn es sich um die Vermeidung des bei aushärtbaren Produkten bisweilen auftretenden Runzelleffektes der Oberfläche handelt, der nach unseren Beobachtungen ausschließlich auf den Einfluß des Luftsauerstoffs zurückzuführen ist.

Eigenschaften der Polymerisate aus einfach ungesättigten Dioxolanen

Läßt man die Polymerisation des Cyclohexylidenketals des Propendiols unterhalb 50°, aber jedenfalls nicht oberhalb dieser Grenze ablaufen, so erhält man, nachdem man noch einige Stunden bei Zimmertemperatur hat stehen lassen, ein nicht mehr vergießbares, wasserklares, Weichharz. Es ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien, mit Ausnahme der niederen Alkohole, spielend löslich. Seine ausgezeichnete Löslichkeit, auch in den üblichen Lackverdünnern, gab Veranlassung, die Verträglichkeit des Polymerisates gegenüber Nitrocellulose prüfen zu lassen. Dabei ergab sich eine hervorragende Verträglichkeit, wozu weiter kommt, daß das Polymerisat auch eine gewisse lichtstabilisierende Wirkung auf das Cellulosenitrat ausübt, was theoretisch allerdings nicht ganz verständlich ist.

Nun war aber unser Ziel nicht die Gewinnung von Weichharzen auf Basis ungesättigter Dioxolane, denn was wir anstrebten, waren härtbare Gießharze, die folgende Eigenschaften in sich vereinigen sollten: Die optische Klarheit des Plexiglasses mit den Festigkeitswerten und elektrischen Daten der Polyätheracetale²⁰⁾ bei einer Wärmebeständigkeit und Oberflächenhärte, die nach Möglichkeit jene des Polymethacrylates und der Polyätheracetale übertreffen sollte. Zwar haben wir bei letztgenannter Körperklasse durch Einbau von Siloxan-Brücken inzwischen einen weiteren Fortschritt hinsichtlich der Wärmefestigkeit erzielt²¹⁾, doch für einige bestimmte Anwendungszwecke war das Ergebnis immer noch nicht ganz befriedigend. Auch sollte das Material nicht die vom Polymethacrylat und noch mehr vom Polystyrol her bekannte unliebsame Spannungs- und Korrosionskorrosion aufweisen. Man versteht darunter die besonders durch flüssige oder gasförmige Stoffe ausgelöste Haarrißbildung, die meist senkrecht zur Oberfläche verläuft und sich häufig in einer, durch Kerbwirkung bedingten Festigkeitsminderung des Polymerisates auswirkt.

¹⁹⁾ Ein Zusatz von Hydrochinon (etwa 0,2–0,5%) hat sich übrigens auch zur Stabilisierung der Monomeren bestens bewährt. Die Monomeren neigen, namentlich bei längerem Stehen, unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs gern zur Gelbfärbung. In Gegenwart von Hydrochinon aber bleiben sie auch über längere Zeiträume hinweg völlig farblos.

²⁰⁾ Vgl. Kunststoffe 41, 454 [1951] sowie diese Ztschr. 62, 113 [1950].

²¹⁾ Vgl. DBP-Anm. D 11349 IVc/39c v. 14. 1. 1952.

Ob das gesteckte Ziel überhaupt erreichbar sein würde, blieb vorerst noch unentschieden. Produkte auf der Basis von Polykondensaten kamen dafür jedenfalls nicht in Frage.

Die überraschend leichte Polymerisierbarkeit des einfach ungesättigten Cyclohexylidenketals in Gegenwart alkoholischer Zinkchlorid-Lösung verlockte dazu, die eingeschlagene Richtung weiter zu verfolgen²³). Immerhin besteht ja eine gewisse strukturelle Verwandtschaft zwischen Poly-dioxolanen und den Polyäther-acetalen, die sich möglicherweise günstig in der einen oder anderen Richtung auswirken konnte. Es wurde also zunächst eine große Anzahl einfach ungesättigter Dioxolane auf der Basis verschiedenster Aldehyde und Ketone auf ihr Verhalten bei der Polymerisation mit wechselnden Mengen alkoholischer Zinkchlorid-Lösung geprüft (Tabelle 1).

Einige der in Tabelle 1 wiedergegebenen Verbindungen besaßen bevorzugt theoretisches Interesse: Das Propendiolacetal des Furfurals und das entspr. Ketal des Acetessigesters. Ersteres Verbindung, weil sie neben der semicyclischen Doppelbindung des Dioxolan-Ringes noch zwei weitere Doppelbindungen im Furan-Kern trägt, deren eine, in gewissem Sinne an die Doppelbindung cyclischer Enoläther erinnernd, möglicherweise gleichfalls auf Komplexverbindungen der Metallsalze unter Polymerisation ansprechen konnte. In der Tat reagiert das aus Furfural über das entspr. Chloracetal leicht erhältliche, ungesättigte Dioxolan schon in Gegenwart von Spuren alkoholischer Zinkchlorid-Lösung äußerst heftig und führt zu völlig vernetzten, dunkelbraun verfärbten Produkten. Läßt man die Polymerisation unter äußerer Kühlung ablaufen, so erhält man zunächst wohl farblose, zähe und allmählich aushärtende Polymerisate, die sich, jedoch — auch beim Arbeiten in Stickstoff-Atmosphäre — allmählich gelb bis bräunlich färben. Daß die kernständige Doppelbindung für den stürmischen Verlauf der Polymerisation verantwortlich ist, wird u. a. dadurch bewiesen, daß das entspr. Acetal des Tetrahydrofurfuraldehyds, zugänglich über das halogenierte Acetal durch nachfolgende katalytische Hydrierung und darauffolgende Alkalisplaltung, einen sehr viel trägeren Verlauf der Polymerisation

unter gleichen Bedingungen zeigt. Man erhält lediglich ein schwach gelblich gefärbtes Polymerisat von ähnlichen Eigenschaften, wie sie auch das Cyclohexylidenketal des Propendiols aufweist.

Das Propendiolketal des Acetessigesters interessierte andererseits, weil durch die polare Estergruppe möglicherweise eine bei der Polymerisation gleichzeitig stattfindende Vernetzung im physikalischen Sinne eintreten konnte. Die relativ schwere Zugänglichkeit dieses ungesättigten Ketals ließ jedoch bislang ein genaueres Studium der Polymerisation noch nicht zu.

Ein völlig anderes Verhalten bei der Polymerisation zeigt ferner das in der Tabelle nicht aufgeführte 4-Methylen-1,3-dioxan. Es ist verhältnismäßig leicht durch Umsetzung von Allylchlorid mit Formaldehyd in Gegenwart von konz. Schwefelsäure über das entsprechende 4-Chlormethyl-1,3-dioxan zugänglich²⁴), aus dem mit Alkalien wieder Chlorwasserstoff herausgespalten wird²⁵). Trotz weitgehender struktureller Ähnlichkeit mit den ungesättigten Dioxolanen — in Bezug auf die aktive Doppelbindung — spricht die Verbindung auf alkoholische Zinkchlorid-Lösungen, auch in höherer Konzentration, merkwürdigerweise nicht an²⁶).

Zweifach ungesättigte Bis-dioxolane und ihr Verhalten bei der Polymerisation

Da aushärtbare Produkte im Vordergrund unseres Interesses standen, die genannten Polymerisate aber fast durchweg mehr oder weniger weichharzartigen Charakter besaßen, gingen wir sehr bald dazu über, auch mehrfach ungesättigte Dioxolane zu untersuchen.

Das geschah bereits zu einem Zeitpunkt, zu dem sich das zitierte amerikanische Patent²⁷) noch nicht in unseren Händen befand, wir also noch nicht wußten, daß hier ebenfalls die Polymerisation eines Diens beschrieben war. Wir haben mit diesem Dien (V) und zwar mit Methylengruppe in 2-Stellung, von seiner schweren Zugänglichkeit ganz abgesehen, bislang keine guten Erfahrungen gemacht.

Das erste zweifach ungesättigte Dioxolan, das auf seine Polymerisationsfähigkeit geprüft wurde, war das Bis-ketal aus dem Cyclohexandion-1,4 und dem nun mehrfach erwähnten Propendiol. Es enthält mithin die semicyclischen Doppelbindungen auf zwei Dioxolan-Ringe verteilt. Die Verbindung ist in ihrer Polymerisationsfreudigkeit dem

²³) Die Polymerisation ein- und mehrfach ungesättigter 1,3-Dioxolane in Gegenwart von Lösungen des Zinkchlorids und anderer Metallhalogenide in polaren Lösungsmitteln (auch solchen mit partiellen Dipolmomenten) wurde von uns am 8. 9. 1951 zum Patent angemeldet. Vgl. hierzu D 10184 IVc 39c sowie die Zusatzanmeldung D 11606 IVc 39c v. 18. 2. 1952.

²⁴) C. C. Price u. L. V. Krishnamurti, J. Amer. Chem. Soc. 72, 5335 (1950).

²⁵) Nach unveröffentlichten Versuchen.

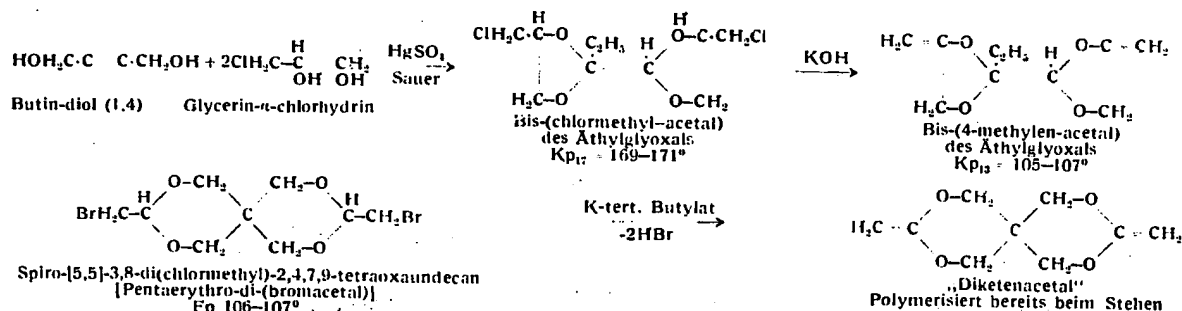
Oxokomponente	Substituenten in 2-Stellung	Siedepunkt	Polymerisations-tendenz (0,05% Katalysator)	Eigenschaften des Polymerisates
Aliphatisch:				
Formaldehyd	$R \cdot R'$	Kp ₁₂₂ 90–94°	schwach	Dünnflüssiges Weichharz
Acetaldehyd	$R \cdot H, R' \cdot CH_3$	Kp ₁₄₀ 98–99°	schwach	Dünnflüssiges Weichharz
Aceton	$R \cdot R' \cdot CH_3$	Kp ₁₆₆ 103–105°	mittelmäßig	Dünnflüssiges Weichharz
Methyl-äthylketon	$R \cdot CH_3, R' \cdot C_2H_5$	Kp ₁₁₁ 37–38°	mittelmäßig	Dünnflüssiges Weichharz
Methyl-propylketon	$R \cdot CH_3, R' \cdot C_3H_7$			
Acrolein	$R \cdot H, R' \cdot CH \cdot CH_2$		mittelmäßig	Dünnflüssiges Weichharz
Methyl-vinylketon	$R \cdot CH_3, R' \cdot CH \cdot CH_2$	Kp ₁₃₃ 113–115°		allmählich nachdunkelnd
Methyl-α-cyanäthylketon	$R \cdot CH_3, R' \cdot CH(CN) \cdot CH_3$			
Acetessigester	$R \cdot CH_3, R' \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$	Kp ₁₂ 128–130° (enthält noch Spuren von Halogen)	schwach	Klares Weichharz
Cycloaliphatisch:				
Cyclopentanone	$R \cdot R'$ Cyclopentyliden	Kp ₁₃ 63–65°	stark	Weichharz
Cyclohexanon	$R \cdot R'$ Cyclohexyliden	Kp ₁₂ 72–75°	stark	Weichharz
Methylcyclohexanon	$R \cdot R'$ Methylcyclohexyliden	Kp ₁₁ 86–92°	stark	Nachdunkelndes Weichharz
Campher	$R \cdot R'$ Camphanyliden	Kp ₁₄ 115–118°	stark	Weichharz
Araliphatisch:				
Acetophenon	$R \cdot CH_3, R' \cdot C_6H_5$	Kp ₁₁ 101–103°	schwach	Farbloses, klares Weichharz
Aromatisch:				
Benzaldehyd	$R \cdot H, R' \cdot C_6H_5$	Kp ₁₂ 102–104°	sehr stark	Hellgelbes Weichharz
Benzophenon	$R \cdot R' \cdot C_6H_5$	Kp ₁₃ 173–174°	mittelmäßig	Farbloses bis hellgelbes Weichharz
Heterocyclisch:				
Furfural	$R \cdot H, R' \cdot \text{Furyl}$	Kp ₁₂ 85–87°	Bereits mit 0,005% sehr stark	Hart, jedoch allmählich vergilbend
Tetrahydro-furfuraldehyd	$R \cdot H, R' \cdot \text{Tetrahydrofuryl}$	Kp ₁₈ 104–106°	mittelmäßig	Schwach gelbliches Weichharz

Tabelle I

Monomere 4-Methylen-dioxolane mit verschiedenen Resten in 2-Stellung aus entsprechenden 4-Chlormethyl-dioxolanen

Allgemeine Formel: $H_2 \cdot C \cdot CH_2$





Auch das Bis-ketenacetal des Pentaerythrits, welches aus dem Bis-bromacetal durch Herausspalten von 2 Mol. Bromwasserstoff mittels Kalium-tert.-butylat erhältlich ist, findet sich in der Tabelle 2. Die Verbindung interessierte allerdings mehr in theoretischer Hinsicht und weicht in ihrem Verhalten sowohl vom Di-allylidenacetal²⁰⁾, als auch von den Bis-dioxolanen und den Ketenacetalen offener Struktur erheblich ab.

Die Formulierung der Vorstufe des Diens aus dem Glyoxal, also des entspr. Bis-chloracetals, das in der Übersicht gleichfalls aufgeführt ist, kann nur mit gewissem Vorbehalt wiedergegeben werden. Tatsächlich ist für die cyclischen Glyoxalacetale, nach einer älteren Arbeit von J. Böseken²¹⁾ noch eine zweite Formulierung, nämlich als Naphthodioxan mit cis-trans-Struktur denkbar, wie dies Bild 3 und 4 zeigen. Im Falle des Bis-chloracetals ist es jedenfalls möglich gewesen, ein Isomeres in geringer Menge zu fassen. Es

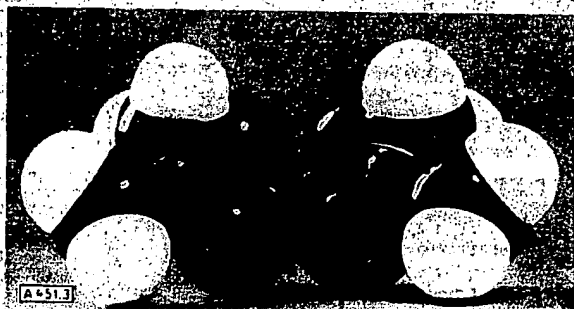


Bild 3
Bis-2,2'-(4-methylen-1,3-dioxolan)

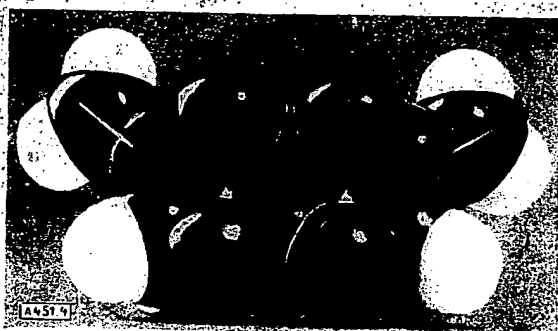


Bild 4
2,7-Di(methylen)-1,4,5,8-naphtho-dioxan

krystallisiert aus Cyclohexan in farblosen Prismen und schmilzt bei $85.5-86^\circ$, während die Hauptkomponente bei Zimmertemperatur flüssig ist ($\text{Kp} 2 \text{ mm } 137-142^\circ$). Daneben besteht, wie die in Tabelle 2 wiedergegebene Formel

²¹⁾ J. Böseken, F. Tellegen u. P. C. Henriquez, Rec. trav. chim. Pays-Bas 50, 909 [1931]; 54, 737 [1935]; vgl. weiter W. Baker u. F. B. Field, J. Chem. Soc. [London] 1932, 88; W. Baker u. A. Shannon, ebenda 1933, 1598, sowie M. M. Sprung u. F. O. Guenther, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1884 [1951].

zeigt, noch optische Isomerie, wie auch bei den anderen Bis-chloracetalen oder -chlorketalen zwei strukturidentische, asymmetrische Systeme gegeben sind.

Alle diese Diene wurden auf ihr Polymerisationsvermögen, jeweils mit wechselnden Anteilen alkoholischer Zinkchlorid-Lösung, geprüft. Zweifellos die aktivsten Verbindungen unter den Bis-acetalen oder Bis-ketalen, soweit sie

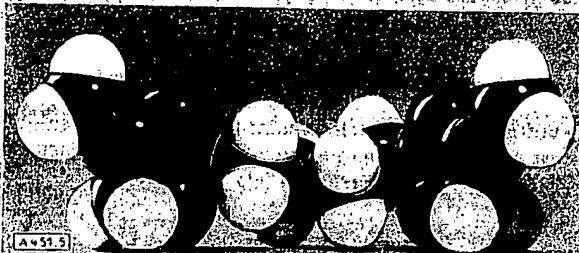


Bild 5
Butan-bis-2,2'-(4-methylen-1,3-dioxolan)

weil als Monomere flüssig, als solche geprüft werden konnten, stellen die Bis-dioxolane auf Basis des Glutar- und Adipindialdehyds dar. Ihre Polymerisationsfreudigkeit ist, bei konstanter Katalysatorkonzentration, dem einfach ungesättigten Cyclohexylden-ketal des Propendiols mindestens gleichwertig. Die trägste Verbindung der Reihe ist das Bis-propendiol-acetal des Glyoxals. Ein geringer Zusatz an Cyclohexylden-ketal oder dem Bisacetal des Glutar- bzw. Adipindialdehyds erhöht die Polymerisationsgeschwindigkeit aber bereits merklich. In Bild 6 ist

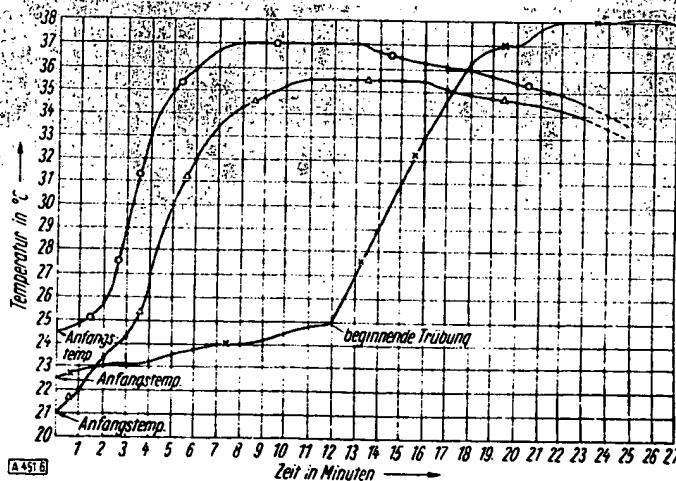


Bild 6

Zeichenerklärung: x Polymerisation des Bis-2,2'-(4-methylen-dioxolan) (mit 0,1 % Katalysator), Δ Mischpolymerisation des Bis-2,2'-(4-methylen-dioxolan) mit Prpnen (1)-diol (2,3)-cyclohexylden-ketal im Molverhältnis 1:0,28 (mit 0,05 % Katalysator), o Mischpolymerisation des Bis-2,2'-(4-methylen-dioxolan) mit Cyclohexandiol (1,4)-bis-propendiol-ketal im Molverhältnis 3:1 (mit 0,05 % Katalysator)

Dies für die Mischpolymerisation des Glyoxal-bis-propen-diolacetals und dem einfach ungesättigten Cyclohexylden-ketal des Propendiols bzw. dem zweifach ungesättigten Propendiol-ketal des Cyclohexandion-1,4 graphisch dargestellt. Die Bilder 7, 8 und 9 sollen veranschaulichen, wie man sich etwa den Aufbau der Polymerisate vorzustellen hat:

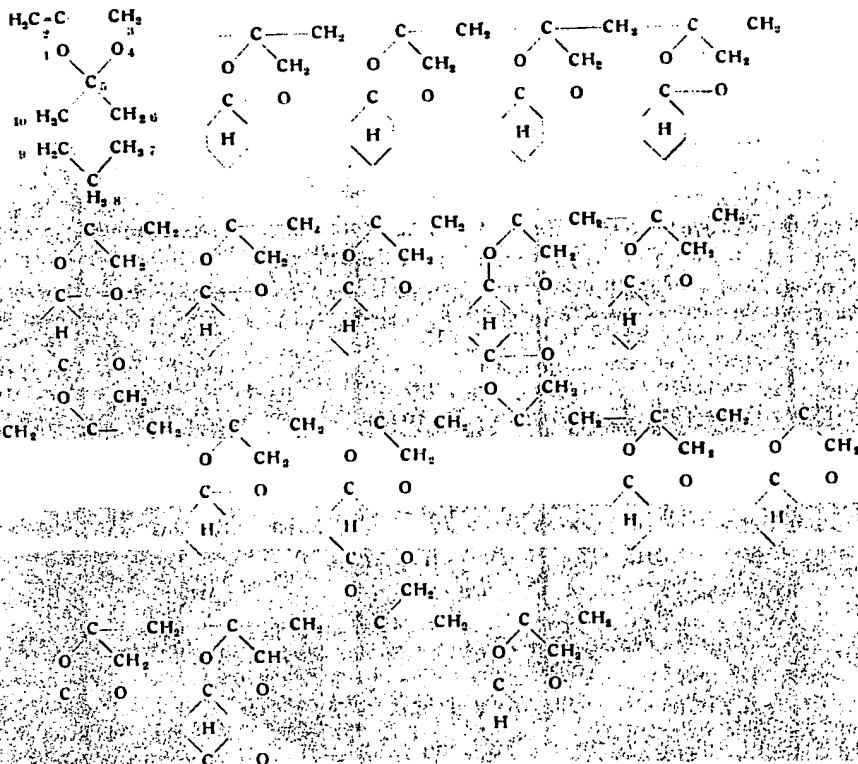


Bild 7. Poly-[2-methylen-1,4-dioxaspiro (4,5)-decan] bzw. Poly-[propen(1)-diol (2,3)-cyclohexylden-ketal] und Vernetzung mit Cyclohexandion (1,4)-bis-[propen(1)-diol (2,3)-ketal]

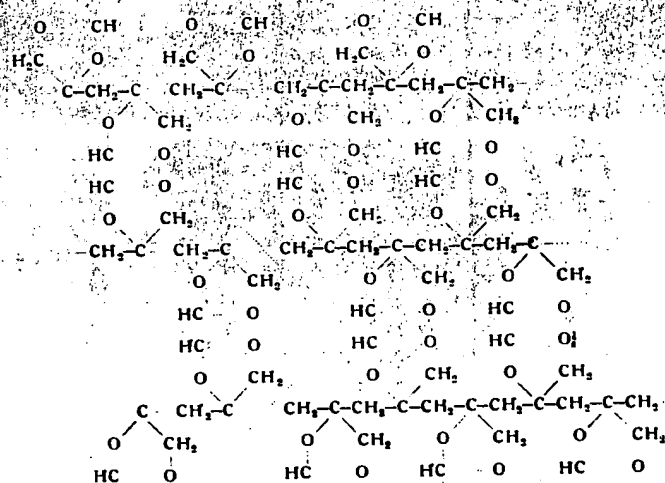


Bild 8. Poly-[Bis-2,2'-(4-methylen-1,3-dioxolan)]

Als stark exotherme Reaktionen neigen Polymerisationsvorgänge bekanntlich dazu, sich gelegentlich in explosiver Form abzuspielen. Das haben wir auch bei der Polymerisation ein- und zweifach ungesättigter Dioxolane verschiedentlich beobachten können. Glücklicherweise trat dies allerdings nur ziemlich selten ein. Namentlich aber dann, wenn mit zu hoher Katalysatorkonzentration, z. B. 0.1 oder 0.2% gearbeitet wurde, ohne daß rechtzeitig für entsprechende Wärmeableitung gesorgt wurde, oder

wenn sich nach Abklingen der exothermen Reaktion die Auspolymerisation bei erhöhter Temperatur unmittelbar anschloß. Auf die Deutung solcher Vorgänge einzugehen, erübrigt sich, da zahlreiche entspr. Arbeiten für andere Polymerisationsprozesse bereits vorliegen. Jedenfalls scheint auch hier die Struktur der jeweiligen Monomeren eine gewisse Rolle zu spielen.

Was nach den ersten Ergebnissen bei dem einfach ungesättigten Cyclohexylden-ketal und diesem analog gebauten Verbindungen zu erreichen versucht wurde, ist bereits angedeutet worden.

Die aus zweifach ungesättigten Bis-acetalen erhältlichen Polymerisate und Mischpolymerisate stellen ausgehärtet entweder nur schwach gelbliche oder aber völlig farblose und glasklare Produkte dar, die sich durch ausgezeichnete Politur und beträchtliche Oberflächenhärte auszeichnen. Nach dem Urteil der Bearbeiter lassen sich die Polymerisate hervorragend schleifen, polieren und drehen und übertreffen in der Oberflächenhärte noch das Polymethacrylat²⁶⁾. Die Schrumpfung beim Aushärteprozeß beträgt etwa 11%, während sich nach der bekannten Formel von F. S. Nichols und R. C. Flowers²⁷⁾ aus der Differenz der spez. Gewichte von Monomerem und Polymerem für das Dien aus dem Glyoxal eine Schrumpfung von 10,1% errechnet. Die relativ langsame Auspolymerisation bei 50 bis 60° C innerhalb 1 bis 3 Tagen, je nach Komponente und Komponentenverhältnis, gewährleistet völlige Blasenfreiheit der Polymerisate. Die Wärmebeständigkeit, gemessen nach Vikat, liegt zwischen 200 und 225° C und übertrifft damit jene des Polymethacrylates²⁸⁾. Die Lösemittel- und Wasserbeständigkeit ist, wie nicht anders zu erwarten, ausgezeichnet. Dasselbe gilt, soweit bisher geprüft,

²⁶⁾ Bislang jedoch nicht das Poly- α -chloromethacrylat („Resin C“), dessen Wärmebeständigkeit (nach Vikat) allerdings niedriger liegt als jene der vernetzten Poly-dioxolane. Indessen neigt dieses Produkt wohl mehr oder weniger zur Vergilbung, namentlich am Licht. Vgl. British Plastics 23, 147 (1950) sowie E.P. 514619 v. 10. 2. 1938 und DBP.-Anm. R 2013/39b/27 v. 12. 5. 1937 (Röhm u. Haas).

²⁷⁾ Ind. Engng. Chem. 42, 292 (1950).

²⁸⁾ In Bezug auf die Wärmebeständigkeit (Vikat) ist die Mehrzahl der vernetzten Polydioxolane auch dem Poly- α -chloromethacrylat überlegen.

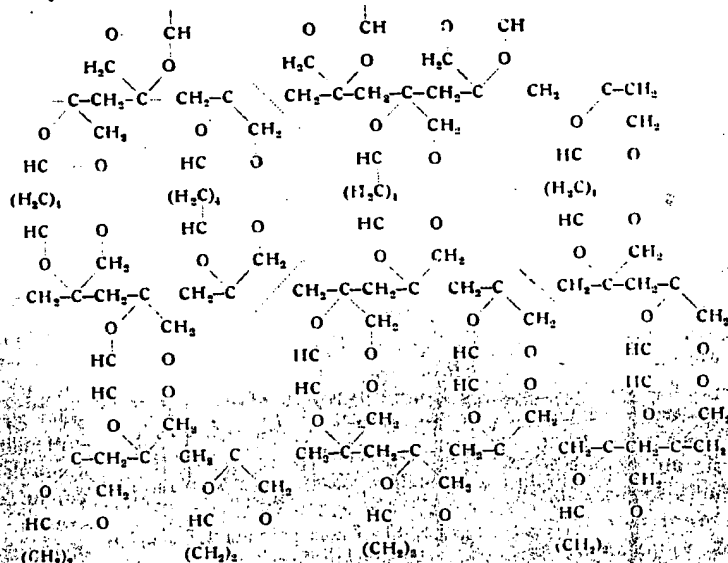


Bild 9. Mischpolymerisat aus Bis-2,2'-(4-methylen-1,3-dioxolan) u. Butan-1,4-bis-(4-methylen-1,3-dioxolan) Molverhältnis 1:1

für das Verhalten der Polymerisate im elektrischen Feld, was theoretisch ebenfalls vorauszusagen war. Über die einschlägigen Werte vermitteln die Tabellen 3 und 4 einen Überblick.

Was noch recht wenig befriedigt, sind Biegefestigkeit und Schlagzähigkeit der Polymerisate und damit zugleich die Martens-Zahl. Doch sind wir in dieser Beziehung ebenfalls einen kleinen Schritt vorangekommen, der in den Tabellen zahlenmäßig noch nicht erfaßt ist. Ob jedoch die entsprechenden Daten der Polyäther-acetale, mit um etwa eine Zehnerpotenz höher liegenden Schlagzähigkeitswerten, so erreichbar sind, erscheint noch zweifelhaft. Vielmehr ist anzunehmen, daß man, was dies betrifft, irgendeinen Kompromiß wird schließen müssen.

Chemikalienbeständigkeit des Poly-[bis-2,2'-(4-methylen-1,3-dioxolan)]
Lagerungstemperatur: 20°

Lösungsmittel	1 Tag mg/100 cm ²	4 Tage mg/100 cm ²	7 Tage mg/100 cm ²	14 Tage mg/100 cm ²	Besondere Bemerkungen				
Wasser	0,05	20	0,12	45	0,17	66	0,24	94	Leichte Gelbfärb.
Natronlauge 10 %	-0,02	-6,5	0,04	16	0,08	32	0,10	62	
Natronlauge 50 %	-0,03	-10,6	-0,03	-10,6	-0,06	-18	0,00	0,00	
Salzsäure 10 %	0,00	0,00	0,13	49	0,32	124	0,70	274	Gelbfärbung
Salzsäure konz.	unbeständig								Nach 24 Stunden Zersetzung
Schwefelsäure 10 %	0,02	10	0,09	34	0,10	40	1,00	379	Leichte Verfärb.
Eisessig	0,00	0,00	0,02	6,5	0,03	10	0,03	10	—
Äthylalkohol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	24	0,14	54	—
Essigester	0,01	3,2	0,02	6,5	0,02	9,2	0,05	20	—
Benzol	0,00	0,00	0,65	248	0,75	278	0,91	304	Prüfkörper war nicht einwandfrei
Testbenzin	0,06	25	0,15	55	0,17	66	0,26	97	—
Tetrachlorkohlenstoff	0,09	35	0,09	35	0,14	57	0,28	104	—

Tabelle 3

Mechanische Festigkeit und Wärmebeständigkeit von Poly-dioxolanen

Dioxolan Typ	Biegefestigkeit kg/cm ²	Schlagzähigkeit cm kg/cm ²	Kerbzähigkeit cm kg/cm ²	Kugeldruckhärte 10''	Kugeldruckhärte 60''	Wärmebeständigkeit Martens	Wärmebeständigkeit Vikat
F 74	450—470	2,9—5,8	1,0—1,6	2090	1990	45—50°	>200°
F 77	435—460	3,5—5,9	1,3—1,5	2010	1910	≈ 50°	>200°

Vergleichswerte von Gießharzen auf anderer Basis

Polyäther-acetale PA 255/C	1570	60—64	3,2	1390	1340	90°	108°
Polymethacrylat	1200	20	—	1800	1700	68°	107°

Optisches Verhalten der Poly-dioxolane (Typ F 96):

Lichtdurchlässigkeit 600 bis 350 mμ = 99—90 % bei 1 mm Stärke

Brechungsindex n_D²⁰ = 1,53

Tabelle 4

Dioxolan Typ	Innerer Widerstand		Oberflächenwiderstand		Spezif. Widerstand		Dielekt. Verlustfaktor			Dielektrizitätskonstante		
	Direkt	nach 4 Tag. 80% rel. F.	Direkt	nach 4 Tag. 80% rel. F.	Direkt	nach 4 Tag. 80% rel. F.	50 Hz	800 Hz	10 ⁶ Hz	50 Hz	800 Hz	10 ⁶ Hz
F 79	$3 \cdot 10^{12}$	$2,5 \cdot 10^{12}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F 80	$3 \cdot 10^{12}$	$7,5 \cdot 10^{12}$	—	—	$>10^{13}$	$>10^{12}$	—	—	—	—	—	—
F 94	$3 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{11}$	—	—	$>10^{13}$	$>10^{12}$	60	80	110	3,2	3,1	3,1

Widerstände in $\Omega \text{ cm}$ Verlustfaktor: $\lg 10^4$

Vergleichswerte von Polymerisaten auf anderer Basis

Polymerisat	Polymethacrylat		M 33		Polystyrol (III)		200—700			4		
	10^{12}	10^{12}	10^{11}	10^{11}	10^{13}	10^{13}	2	2	2	2,6	2,6	2,6

Experimenteller Teil

An einigen Beispielen sei die Herstellung eines einfach ungesättigten Ketals, eines zweifach ungesättigten Bis-acetals sowie die Polymerisation dieser Verbindungen gezeigt.

Cyclohexylidenketal des Glycerin- α -monochlorhydrins (2-Chlormethyl-1,4-dioxaspiro-[4,5]-dekan). 132 g Cyclohexanon (techn.) werden mit 500 cm³ Benzol vermischt und 442 g Glycerin- α -monochlorhydrin (techn.) sowie 6 g p-Toluolsulfonsäure zugegeben. Unter Verwendung eines Rührkolbens mit geeignetem Destillationsaufsatz zur kontinuierlichen Abtrennung des abgespaltenen Reaktionswassers wird dann unter Rühren im Ölbad auf 130° (Außentemperatur) hochgeheizt. Im Verlauf von etwa 2½ Stunden werden dabei insgesamt 72–73 cm³ Wasser abgespalten. Nach Erkalten des Reaktionsgemisches gibt man zur Neutralisation der Katalysatorsäure 6 g (100% Überschuß) an Natriumacetat zu, rührt nochmals gut durch, filtriert und destilliert nach Verjagen des Benzols im Vakuum. Man erhält so etwa 650–660 g (entspr. ca. 85% d. Th.) an Ketal als völlig farblose Flüssigkeit vom $K_{\text{P}12 \text{ mm Hg}}$ 110–112°.

Cyclohexylidenketal des Propen(1)-diol (2,3) bzw. 2-Methylen-1,4-dioxaspiro-[4,5]-dekan

Zur Überführung des chlorierten Ketals in die ungesättigte Verbindung werden 190,5 g (1 Mol) vorgenannten Ketals mit 168 g (3 Mol) pulverisiertem Kaliumhydroxyd in einem Kupfergefäß innig vermischt und unter Verwendung eines gut wirkenden absteigenden Kühlers im Ölbad auf 210–220° hochgeheizt. Nach Einsetzen der ziemlich heftigen Reaktion wird das gebildete Propen(1)-diolketal samt Reaktionswasser zunächst unter Normaldruck herausdestilliert. Sobald hierbei nichts mehr übergeht, leitet man Vakuum an und destilliert soweit wie möglich ab. Gegebenenfalls wird der Destillationsrückstand zur Gewinnung restlicher (wenn auch sehr geringer) Mengen an Spaltprodukt in Wasser aufgenommen und die wäßrige Lösung nach Erkalten mit Äther extrahiert. Diesen Extrakt gibt man zum ätherischen Auszug des Rohdestillates, trocknet über Pottasche und filtriert. Nach Abtreiben des Äthers wird im Vakuum fraktioniert. Das gebildete ungesättigte Ketal geht bei 12 mm Hg zwischen 71 und 72° als völlig farblose Flüssigkeit von angenehmem, etwas an Menthol erinnernden Geruch über. Das Ketal färbt sich jedoch an der Luft alsbald gelblich, bleibt aber beim Aufbewahren unter Luftausschluß oder Stickstoff bzw. nach Zugabe von Hydrochinon (0,5–1%) auch Monate hindurch farblos²⁹⁾. Ausbeute: 75–80% d. Th.

Zur Polymerisation des vorgenannten ungesättigten Ketals werden ca. 100 g desselben auf 25–28° vorgewärmt und unter Rühren mit 0,2 cm³ einer äthylalkoholischen Lösung von Zinkchlorid (welche in 100 cm³ Alkohol 25 g Metallsalz gelöst enthält) versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt sich die Flüssigkeit, deren gelegentliche schwache Gelbfärbung unmittelbar nach Zugabe des ersten Tropfens der Katalysatorlösung verschwindet, zu trüben, was zugleich den Beginn der Polymerisation anzeigt. Die Temperatur steigt nun innerhalb weniger Sekunden oder Minuten (je nach Reinheitsgrad des Monomeren) rasch an und wird zur Erzielung eines farblosen Polymerisates durch zeitweises äußeres Kühlen in Eiswasser zwischen 50 und 60° gehalten. Zur Abspolymerisation läßt man dann noch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Man erhält ein völlig farbloses, wasserklares, bei normaler Temperatur nicht mehr vergießbares Polymerisat, das in allen gebräuchlichen organischen Solventien, mit Ausnahme der niederen Alkohole, sehr gut löslich ist und beim Auftrocknen

²⁹⁾ Zur Bestimmung der Doppelbindung dieses und aller sonstigen ungesättigten Dioxolane hat sich die sehr bequeme Methode von R. W. Martin (vgl. *Analyt. Chemistry* 21, 921–22 (1949)) bestens bewährt. Sie beruht auf der Umsetzung von olefinischen Doppelbindungen mit Mercuriacetat in methanolischer Lösung, wobei pro Doppelbindung 1 Mol Essigsäure frei wird. Die sonst gebräuchlicheren Methoden zur Bestimmung von Doppelbindungen liefern jedenfalls bei ungesättigten Dioxolanen erfahrungsgemäß nur recht unbefriedigende Resultate.

der Lösungen einen transparenten, hochglänzenden Film hinterläßt, der nach wenigen Stunden klebefrei ist.

Gelegentlich beobachtet man bei mehrtägigem Stehen der Polymerisate bedingt durch restliche Anteile an Monomerem, eine oberflächliche Vergilbung. Sie läßt sich durch Zugabe von Hydrochinon (0,5%) zum Monomeren vor der Polymerisation oder durch nachträgliche Hydrierung des noch farblosen Polymerisates in passenden Lösungsmitteln leicht vermeiden.

Bis-2,2-(4-chlormethyl-dioxolan) bzw. Bis-(1-chlor-propylen)glykol(2,3)-acetal des Glyoxals

Zu 600 g 30-proz. wäßriger Glyoxal-Lösung, entsprechend 3,1 Mol Dialdehyd, gibt man 720 g (6,6 Mol) Glycerin- α -monochlorhydrin und fügt 1 l Toluol sowie ca. 5 cm³ konz. Schwefelsäure hinzu. Unter Verwendung einer geeigneten Rührapparatur mit Kühler und Wasserabscheider werden dann innerhalb 2½–3 h insges. 520–530 cm³ (theoretisch 531 cm³) Wasser abgespalten. Die Außentemperatur ist dabei so einzustellen, daß die Destillation des Azetrops möglichst rasch vonstatten geht. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur gibt man die zur Neutralisation des Katalysators erforderliche Menge konz. wäßriger Sodaaesung zu, treibt nach Filtration von gebildetem Natriumsulfat das Toluol ab und fraktioniert anschließend im Vakuum. Das gebildete Bis-chloracetal des Glyoxals geht dabei nach geringem Vorlauf, als farblose, visköse Flüssigkeit vom $K_{\text{P}2 \text{ mm Hg}}$ 146–148° ($K_{\text{P}12 \text{ mm Hg}}$ 166–168°) über. Die Ausbeute schwankt abhängig von Reinheitsgrad und Dauer der azetotropen Destillation zwischen 620 und 640 g entsprechend 85–95% d. Th.

Bei längerem Stehen des Chloracetals beobachtet man die Abscheidung von Kristallen in geringer Menge, die sich bei näherer Untersuchung als Isomeres des vorgenannten Ketals erwiesen. Es kristallisiert aus Cyclohexan in farblosen Nadeln vom mp 55–56°.

Bis-2,2-(4-methylen-dioxolan) bzw. Bis-propen(1)-diol(2,3)-acetal des Glyoxals

Zur Überführung des Bis-2,2-(4-chlormethyl-dioxolan) in das zweifach ungesättigte Dioxolan werden 243 g (1 Mol) des Bis-chloracetals³⁰⁾ mit 224 g (4 Mol) technischem Atzkali unter Verwendung eines geräumigen Reaktionsgefäßes und guter Rückflußkühlung unter öfterem Schütteln gelinde erwärmt, bis die Reaktion, kenntlich an einer gelblich-braunen Verfärbung des Reaktionsgemisches und raschem Ansteigen der Temperatur, spontan einsetzt. Nach etwa 6–8 min klingt die Reaktion ab, wobei zur Vervollständigung der Umsetzung unter öfterem Umschütteln noch etwa 20–25 min schwach erwärmt wird. Nach Abkühlen auf etwa 40–50° gibt man zum Lösen von überschüssigem Alkali und gebildetem Kaliumchlorid etwa 1–1,2 l Wasser zu, extrahiert nach völligem Erkalten über Pottasche und destilliert das gebildete Dien nach Verjagen des Extraktionsmittels im Vakuum. Es geht bei 12–13 mm Hg zwischen 98 und 102° als farblose Flüssigkeit ($d_4^{20} = 1,209$) von eigentümlichem, aber angenehmem Geruch über. Das Dien färbt sich zwar bei längerem Stehen an der Luft leicht gelblich, doch ist dies für die weitere Verarbeitung belanglos. Unter Ausschluß von Luft bzw. in Stickstoffatmosphäre oder in Gegenwart von Hydrochinon (0,5–1%) bleibt jedoch auch dieses Dien über längere Zeit hinweg völlig farblos. Die Ausbeuten bewegen sich (bezogen auf das Bis-chloracetal) zwischen 74 und 78% d. Th.

Zur Polymerisation des Bis-2,2-(4-methylen-dioxolan) werden 100 g des Monomeren bei Zimmertemperatur tropfenweise mit 0,2 cm³ einer 25-proz. alkoholischen Zinkchlorid-Lösung (entspr. 0,05%) versetzt und gut durchgerührt. Gegebenenfalls kann man eingeschlossene Luft durch Einblasen von Sauerstoff-freiem Stickstoff vertreiben. Die Flüssigkeit entfärbt sich bei Zugabe des Katalysators augenblicklich. Nach etwa 1–2 min beobachtet man eine leichte Trübung, die rasch zunimmt und im Verlauf

³⁰⁾ Als Isomeren-Gemisch.

von 7–8 min ihr Maximum erreicht. Die Temperatur steigt dabei auf etwa 38–40°, selten höher und hält sich längere Zeit in diesem Bereich. Dann erst erfolgt, unter zunehmender Klärung der Flüssigkeit, Temperaturumkehr. In diesem Stadium etwa stellt man das mittlerweile schon viscoser gewordene Polymerisat in einen Wärmeschrank und polymerisiert bei 48–52° innerhalb 8–12 h aus. Bei größeren Ansätzen empfiehlt es sich, das Anfangspolymerisat vor dem Erwärmen zur Vermeidung eines zu stürmischen Verlaufes der Polymerisation gegebenenfalls 8–12 h stehen zu lassen. Man erhält so nach dem Entformen ein völlig farbloses, wasserklares Polymerisat, das sich auf Grund seiner harten Oberfläche wie Glas schleifen und polieren läßt und dessen Dichte 1,346 beträgt.

Zusammenfassung

In großen Zügen wird das Gebiet der Poly-dioxolane umrissen, und die anwendungstechnischen Möglichkeiten dieser Körperklasse werden gezeigt. Viele Fragen harren noch der Beantwortung, manche Wünsche der Erfüllung. Das gilt vor allem auch in Bezug auf reaktionskinetische Messungen und Molekulargewichtsbestimmungen. Dagegen bedarf das Verhalten ungesättigter Dioxolane bei der Lösungs- und Emulsionspolymerisation noch eines eingehenden Studiums.

Eingeg. am 16. August 1952 [A 451]

Gute und schlechte Lösungsmittel für hochpolymere Stoffe

Von Prof. Dr. G. V. SCHULZ, Mainz*)

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

Polystyrol und Polymethacrylsäure-methylester werden in einer größeren Anzahl von Lösungsmitteln aufgelöst und die Eigenschaften der Lösungen mit verschiedenen experimentellen Methoden untersucht. Das Ziel hierbei war, zunächst eine exakte und experimentell realisierbare Definition der Begriffe „gutes bzw. schlechtes Lösungsmittel“ zu gewinnen. Es wird gezeigt, daß die „Güte“ eines Lösungsmittels durch seine Affinität zum gelösten Stoff bestimmt ist, die in der Verdünnungsarbeit zum Ausdruck kommt. Man bestimmt diese durch osmotische Messungen (bzw. Dampfdruckmessungen) und erhält als Maß für die „Güte“ eines Lösungsmittels den 2. Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes B , der in einfacher Weise bestimmt werden kann. Fällbarkeit, Lösungswärme und Verdünnungswärme sind Lösungseigenschaften, die nicht geeignet zur Definition der „Güte“ sind, wenn sie auch wichtige Aufschlüsse über die Wechselwirkung der Lösungskomponenten geben. Dagegen ist die Viscositätszahl in auffallendem Maße dem 2. Virialkoeffizienten symmetrisch, so daß auch sie als Maß für die Güte eines Lösungsmittels gelten kann. Aus der Kombination der hier angewandten Untersuchungsmethoden lassen sich quantitative Schlüsse über die innere Struktur der Lösungen ziehen.

1. Fragestellung

Bei der wissenschaftlichen Erforschung der Hochpolymeren sowie bei ihrer praktischen Handhabung in der Technik der Kunststoffe, Faserstoffe, Lacke usw. ist der gelöste Zustand von besonderer Bedeutung. Die Eigenschaften hochpolymerer Lösungen sind durch die Wechselwirkung zwischen dem polymeren Stoff und dem Lösungsmittel bedingt, die von der Konstitution der beiden Komponenten abhängt. Hierdurch ist eine außerordentliche Mannigfaltigkeit der Eigenschaften dieser Lösungen bedingt. Nachfolgend wird über eine Reihe von Arbeiten berichtet, deren Ziel es ist, Ordnung in diese Mannigfaltigkeit zu bringen.

Als Leitfaden diene der Begriff des guten bzw. schlechten Lösungsmittels. Es ist üblich, Lösungsmittel als gut, besser, schlecht usw. zu bezeichnen und verschiedene Lösungsmittel im Hinblick auf ihre „Güte“ miteinander zu vergleichen, obgleich bisher keine eindeutige Definition dieser Begriffe existiert. Man geht beim Vergleich von ganz verschiedenen Eigenschaften der Lösungen oder von wechselnden praktischen Bedürfnissen aus, und dasselbe Lösungsmittel kann daher als gut oder schlecht bezeichnet werden, je nachdem, mit welcher Eigenschaft es getestet wird bzw. zu welchem Zweck es verwendet werden soll.

In der niedermolekularen Chemie ist für einen bestimmten Stoff dasjenige Lösungsmittel das beste, in welchem er die größte Löslichkeit hat, d. h. in welchem seine Gleichgewichtskonzentration den höchsten Wert erreicht. Dieses Kriterium ist aber auf Lösungsmittel für Hochpolymere nicht übertragbar, da deren Löslichkeit einem Alles-oder-Nichts-Gesetz gehorcht: Mit den meisten Lösungs-

mitteln ist ein bestimmter hochpolymerer Stoff entweder in jedem Verhältnis mischbar, oder er ist darin völlig unlöslich. Daher ist es naheliegend, das Kriterium der Löslichkeit durch das der Fällbarkeit zu ersetzen. Nach *Staudinger und Heuer*¹⁾ ist für einen bestimmten Stoff dasjenige Lösungsmittel das beste, dem die größte Menge eines Nichtlösungsmittels (Fällungsmittels) zugesetzt werden muß, um den Stoff auszufällen. Andere Autoren bringen die Güte eines Lösungsmittels in Zusammenhang mit der Geschwindigkeit der Auflösung. Auch die Viscosität der Lösung kann zur Kennzeichnung der Güte eines Lösungsmittels dienen, wobei es aber offen bleibt, ob eine besonders hohe oder niedrige Viscosität für ein gutes Lösungsmittel charakteristisch sein soll. Theoretische Gesichtspunkte sprechen für eine hohe Viscosität (*Staudinger*), während vom Standpunkt der Praxis aus gelegentlich die Lösung mit geringster Viscosität als besonders „gut“ angesehen werden kann.

Um einen Überblick zu bekommen, wurden in unserem Institut eine größere Anzahl von Lösungseigenschaften untersucht, und zwar mit der speziellen Fragestellung: Welche Lösungseigenschaften ändern sich in gleichem Sinne, wenn man für einen bestimmten hochpolymeren Stoff verschiedene Lösungsmittel verwendet? Untersucht wurden folgende Eigenschaften:

1. Fällbarkeit (Fällungstitration).
2. Osmotischer Druck (chemisches Potential; Verdünnungsarbeit).
3. Lösungswärme. 4. Verdünnungswärme.
5. Verdünnungsentropie. 6. Viscositätszahl.
7. Temperaturabhängigkeit der Viscositätszahl.
8. Lichtstreuung.
9. Dichte in Lösung (partiell spez. Volumen).

*) 14. Mitteilung: Über den Lösungszustand makromol. Stoffe; 13. Mitteilung: G. V. Schulz u. G. Meyerhoff, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 56 [1952] im Druck.

1) H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) 171, 129 [1943].

Jacob, Rebecca (ASRC)

461108

From: STIC-ILL
Sent: Monday, August 25, 2003 2:40 PM
To: Jacob, Rebecca (ASRC)
Subject: FW: REQUEST FOR JOURNAL ARTICLES

-----Original Message-----

Fr m: McClendon, Sanza
Sent: Monday, August 25, 2003 2:39 PM
To: STIC-ILL
Subject: REQUEST FOR JOURNAL ARTICLES

Sanza McClendon
Art Unit: 1711
Telephone: 305-0505
Application: 09/934,655

Articles Requested:

Polymer Preprints. 39(1)m 373-374, 1998. Belfield, Kevin et al
Macromolecules. 30 (22), 6985-6988, 1997. Belfield, Kevin et al
Polymer Preprints. 38(1), 199-200, 1997. Belfield Kevin et al
Journal fuer Praktische. 337(6), 478-85, 1995. Zeuner, F et al
Macromolecules. 27(14), 3698-701, 1994. Yokozawa et al
Angew Chem. 64, 544-53, 1952. no author listed.

thank you

COMPLETED

Photoinitiated Cationic Polymerization of Mono- and Difunctional Cyclic Dioxolanes

Kevin D. Belfield* and Feras B. Abdelrazzak
Department of Chemistry, University of Detroit Mercy
P.O. Box 19900, Detroit, MI 48219-0900

INTRODUCTION

Substantial efforts have been directed at finding systems that undergo little or no volume changes upon polymerization, due, in large part, to the requirements in many important technologies, such as strain-free composites, stereolithography, dental materials, and many imaging applications.^{1,2} The ring-opening polymerization of heterocyclic monomers has been reported to occur with small volume decreases (shrinkage) or, in a limited number of examples, volume increases (expansion).^{2,4} Of these, 1,3-dioxolane derivatives have been the object of considerable attention. The free radical and cationic polymerization of 1,3-dioxolane derivatives possessing an exocyclic methylene functional group has been found to undergo two modes of polymerization, 1,2-addition and ring-opening.⁵ Polymerization via 1,2-addition typically results in large volume decreases in converting monomer to polymer, generally over 20%. However, ring-opening polymerization of dioxolane monomers occurs with much smaller shrinkages, reportedly less than 10%.^{5,6}

Photoinitiated free radical polymerization has been utilized in a host of important applications, ranging from photoresist technologies to coatings and dental composites. As prevalent as photoinitiated free radical polymerization has become, serious limitations for this type of process exists, primarily due to oxygen inhibition. In the last decade, increased efforts have focused on the photoinitiated cationic polymerization of a variety of vinyl ether and heterocyclic monomers and photoinitiators.²⁻⁴

We found that 4-methylene-2-phenyl-1,3-dioxolane (**1**) underwent exclusive photoinitiated ring-opening, using either tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate or 4-decyloxyphenyl phenyliodonium hexafluoroantimonate, to form a poly(alkylene ether ketone) with glass transition temperatures (T_g s) in the range of 25–35 °C, depending on molecular weight.^{5,7} In order to investigate the potential usefulness of **1** for structural composite applications, efforts were required to generate polymers with higher T_g s. We found copolymerization of **1** with cyclic vinyl ethers, 2,3-dihydrofuran or 2,3-dihydropyran, led to copolymers with T_g s substantially higher than the ring-opened homopolymer of **1**.^{7,8} Although there have been two reports of the difunctional dioxolane, 2,2'-(1,4-phenylene)bis-4-methylene-1,3-dioxolane (**3**),^{8,9} there have been no reports of its cationic, particularly photoinitiated, polymerization, and details of its synthesis and characterization are sparse. Herein, we wish to report the preparation, characterization, and photoinitiated cationic homo- and copolymerization of **3**, a potentially important crosslinking agent for cationic polymerizations.

EXPERIMENTAL

Materials. All reactions were carried out under a dry nitrogen atmosphere. THF and toluene were refluxed over Na then distilled prior to use. 2,3-Dihydrofuran (DHF) was distilled before use. 4-Methylene-2-phenyl-1,3-dioxolane (**1**),^{6,8} tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate,¹⁰ and 4-decyloxyphenyl phenyliodonium hexafluoroantimonate¹¹ were synthesized according to existing procedures. All other reagents were used as received from commercial suppliers.

Measurements. ¹H NMR spectra were recorded on a Bruker AM-300 spectrometer (CDCl₃ or benzene-*d*₆ solution, referenced to TMS at δ 0.00 ppm). DSC analyses were secured using a DuPont Model 2100 DSC instrument using a scan rate of 10 °C/min (under N₂). T_g s were recorded from the scan after which no appreciable change occurred. UV-visible spectroscopic measurements were recorded using a Hewlett-Packard diode array spectrophotometer (model 8452A). Mass spectra were recorded with a Hewlett-Packard GC/MS (model 6890). Photolyses were conducted at room temperature with a 450-Watt Hanovia medium pressure Hg arc lamp,

housed in a water-cooled quartz immersion well, with or without a Pyrex filter, as indicated.

Synthesis of difunctional dioxolane precursor (2).⁸ 3-Chloro-1,2-propanediol (8.69 g, 0.0789 mol), 5.01 g terephthaldehyde (0.0374 mol) and 4.3 mg of *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (0.0226 mmol, 0.019 mol%) were combined in 100 mL toluene, and the mixture was heated to reflux until 1.3 mL of water (equivalent to 97% conversion) was collected in a Dean-Stark trap. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature and was washed with 5% NaOH solution, and the aqueous phase was extracted with Et₂O. The organic phase was dried over anhydrous K₂CO₃. Solvents were removed under reduced pressure, resulting in 11.54 g of liquid (97%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.45 (s, 2H, Ar-H), 7.15 (d, 2H, Ar-H), 5.97 (s, 1H, benzyl-H), 5.75 (s, 1H, benzyl-H), 4.42 (s, 2H, O-CH₂), 4.20 (s, 1H, O-CHRR'), 4.09 (s, 2H, O-CH₂), 3.89 (s, 1H, O-CHRR'), 3.58 (m, 4H, CH₂Cl).

Synthesis of 2,2'-(1,4-phenylene)bis-4-methylene-1,3-dioxolane (3). To a stirred solution of 14.51 g potassium-*t*-butoxide (0.129 mol) in 50 mL THF was added 11.54 g of **2** (0.036 mol) at room temperature under N₂. After completion of the addition, the reaction was stirred at 70 °C for 20 h. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature, and the precipitate was removed by suction filtration. Subsequently, the solvent was removed under reduced pressure and the filtrate was washed with sat. NaHCO₃. The aqueous phase was extracted with Et₂O. The organic phase was dried over anhydrous K₂CO₃ carbonate and stored over anhydrous K₂CO₃. The solvents were removed under reduced pressure, affording 7.32 g of solid (82%), mp 40–43 °C. ¹H NMR (300 MHz, benzene-*d*₆): δ 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.13 (s, 2H, Ar-H), 5.83 (s, 2H, benzyl-H), 4.48 (q, 2s, O-CH₂), 4.25, 4.20, 4.10, 4.03 (4 q, 4H, =CH₂), 3.70 (q, 2s, O-CH₂). GC/MS (70 eV, EI): *m/z* 85.05 (29.7%), 89.00 (21.7%), 91.00 (46.9%), 103.00 (15.9%), 105.05 (18.2%), 131.00 (19.0%), 133.00 (23.5%), 175.00 (28.1%), 246.00 (M⁺, 100%), 247.00 (M+1, 17.8%). UV-vis (THF): λ_{max} = 238 nm.

Photoinitiated polymerization of 3 with tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate: general procedure for polymerization. In a sealed quartz tube, a mixture of 103.3 mg of **3** (0.42 mmol) and 0.8 mg of tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate (0.0015 mmol, 35.7 mol%) was irradiated with an UV lamp at 45 °C for 20 min. The resulting crosslinked homopolymer was washed with THF and filtered. The brittle solid was dried in vacuo, affording 15.5 mg (15%) of polymer; T_g = 67 °C.

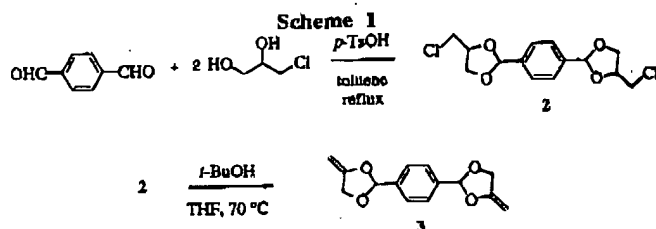
Photoinitiated copolymerization of 4-methylene-2-phenyl-1,3-dioxolane (1) and 3. Three copolymers were synthesized following the same procedure but varying the mole ratios of comonomers, 10:1, 5:1, and 2:1, respectively.

Photoinitiated copolymerization of 1 with 3 in 10:1 mol ratio using (4-decyloxyphenyl)phenyliodonium hexafluoroantimonate as initiator. In a sealed quartz tube, a mixture of 164 mg of **1** (1.01 mmol), 25.0 mg of **3** (0.10 mmol), and 1.4 mg of (4-decyloxyphenyl)phenyliodonium hexafluoroantimonate (0.0032 mmol, 0.29 mol%) was irradiated with an UV lamp, filtered through Pyrex, at room temperature for 20 min. The resulting crosslinked polymer was washed with THF and filtered. The brittle solid material was dried in vacuo, affording 182.4 mg (96%) of polymer; T_g = 53 °C.

Photoinitiated copolymerization of 1 with 2,3-dihydrofuran and 3 in 5:1:1 mol ratio. In a sealed quartz tube, a mixture of 203.3 mg of **1** (1.25 mmol), 19.0 mg of DHF (0.27 mmol), 59 mg of **3** (0.24 mmol), and 1.5 mg of tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate (0.0028 mmol, 0.16 mol%) was irradiated with an UV lamp at room temperature for 40 min. The resulting crosslinked polymer was washed with THF and filtered. The solid was dried in vacuo, affording 235.3 mg (84%) of polymer; T_g = 59 °C.

RESULTS AND DISCUSSION

A strategy involving crosslinking was pursued in order to increase the T_g of polymers derived from the cationic ring-opening polymerization of dioxolane 1. Difunctional dioxolane 3 was synthesized as a crosslinking agent. Though this compound had been previously reported, synthetic details are sparse and only a boiling point was given.^{8,9} The synthesis of 3 was accomplished via a two-step synthesis, illustrated in Scheme 1. Exocyclic methylene resonances were observed by ^1H NMR as quartets at 4.25, 4.20, 4.10, and 4.03 ppm, benzylic protons were observed as a singlet at 5.83 ppm, and the methylene absorptions appeared as quartets at 4.48 and 3.70 ppm. The molecular ion for 3 was recorded by GC/MS at m/z 246.00 (M^+ , 100% relative abundance).



The homopolymerization of 3 was carried out photochemically, using tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate as initiator, at 45 °C in bulk. A crosslinked material was obtained that was not soluble in common organic solvents, having a T_g of 67 °C.

Copolymerizations of 1 with 3 were conducted with 10:1, 5:1, and 2:1 mol ratios of 1 and the difunctional dioxolane 3, respectively, using tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate as initiator and 40 min photolysis times (Scheme 2). The crosslinked polymers were characterized by DSC (Table 1). As expected, the glass transition temperature for the 10:1 mixture was the lowest, since this contained more of comonomer 1 relative to the other samples. Isolated yields were comparable for all three ratios. When the copolymerization was carried on a 10:1 mole ratio of 1 to 3, for a shorter photolysis time (20 min) using (4-decyloxyphenyl)phenyliodonium hexafluoroantimonate as initiator and filtering the UV radiation through a Pyrex filter, a higher yield was obtained (96%). The sulfonium salt used in this study has an absorption band from 215 to 280 nm while the absorption band for 3 ranges from 200 to 290 nm. On the other hand, the iodonium salt used here has an absorption band that extends out to 340 nm, and is effective as an initiator using longer wavelength UV radiation. Thus, the difunctional dioxolane competes with the sulfonium initiator in absorption of UV light, leading to lower yields, while use of the iodonium salt resulted in a higher yield of polymer.

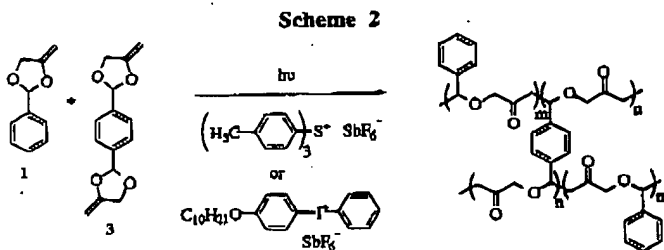


Table 1. Data for the Copolymerization of 1 with 3 using tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate

1/3 (mol ratio)	% Yield	T_g (°C)
10:1	66	52
5:1	55	66
2:1	61	67

Photoinitiated copolymerization of 1 with 2,3-dihydrofuran (DHF) and 3 was conducted using 5:1:1 mol ratios, respectively, in bulk at room temperature with tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate. An insoluble copolymer was formed in 84% yield with a T_g of 59 °C.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from the Ford Motor Company University Research Fund is gratefully acknowledged, as is support for a GC/MS from the National Science Foundation, DUE-9550885.

REFERENCES

- Jacobs, P. F. in *Rapid Prototyping and Manufacturing, Fundamentals of Stereolithography*; Society of Manufacturing Engineers: Dearborn, MI, 1992.
- Bailey, W.J.J. *Macromol. Sci., Chem.* **1975**, *9*, 849.
- Sanda, F.; Takata, T.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1994**, *32*, 2517.
- Belfield, K. D.; Zhang, G. *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1996**, *37* (1), 537.
- See, e.g., Belfield, K. D.; Abdelrazzaq, F. B. *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1996**, *37* (1), 539.
- Bolln, C.; Frey, H.; Mulhaupt, R. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1995**, *33*, 587.
- Belfield, K. D.; Abdelrazzaq, F. B. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* (submitted).
- Orth, H. *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 544.
- Reed, B.; Stansbury, J.; Antonucci, J. *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **33** (2), 520 (1992).
- Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, *17*, 977.
- Crivello, J. V.; Lee, J. L. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1989**, *27*, 3951.

Mellerson, Kendra

From: Jacob, Rebecca (ASRC)
Sent: Monday, August 25, 2003 2:42 PM
To: STIC-EIC1700
Subject: FW: REQUEST FOR JOURNAL ARTICLES

-----Original Message-----

Fr m: STIC-ILL
Sent: Monday, August 25, 2003 2:40 PM
T : Jacob, Rebecca (ASRC)
Subject: FW: REQUEST FOR JOURNAL ARTICLES

-----Original Message-----

Fr m: McClendon, Sanza
Sent: Monday, August 25, 2003 2:39 PM
To: STIC-ILL
Subject: REQUEST FOR JOURNAL ARTICLES

Sanza McClendon
Art Unit: 1711
Telephone: 305-0505
Application: 09/934,655

Articles Requested:

Macromolecules. 30 (22), 6985-6988, 1997. Belfield, Kevin et al

thank you

Notes

Photoinitiated Cationic Cross-Linking of 4-Methylene-2-phenyl-1,3-dioxolane with 2,2'-(1,4-Phenylene)bis(4-methylene-1,3-dioxolane)

Kevin D. Belfield* and Feras B. Abdelrazzak

Department of Chemistry, University of Detroit Mercy,
P.O. Box 19900, Detroit, MI 48219-0900

Received September 10, 1996

Revised Manuscript Received September 2, 1997

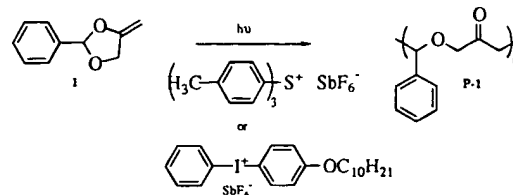
Introduction

Substantial efforts have been directed at finding systems that undergo little or no volume changes upon polymerization, due, in large part, to the requirements in many important technologies, such as strain-free composites, stereolithography, dental materials, and many imaging applications.^{1,2} The ring-opening polymerization of heterocyclic monomers has been reported to occur with small volume decreases (shrinkage) or, in a limited number of examples volume increases (expansion).^{2–4} Of these, 1,3-dioxolane derivatives have been the object of considerable attention. The free radical and cationic polymerization of 1,3-dioxolane derivatives possessing an exocyclic methylene functional group has been found to undergo two modes of polymerization, 1,2-addition and ring-opening.⁵ Polymerization via 1,2-addition typically results in large volume decreases in converting monomer to polymer, generally over 20%. However, ring-opening polymerization of dioxolane monomers occurs with much smaller shrinkages, reportedly less than 10%.^{5,6}

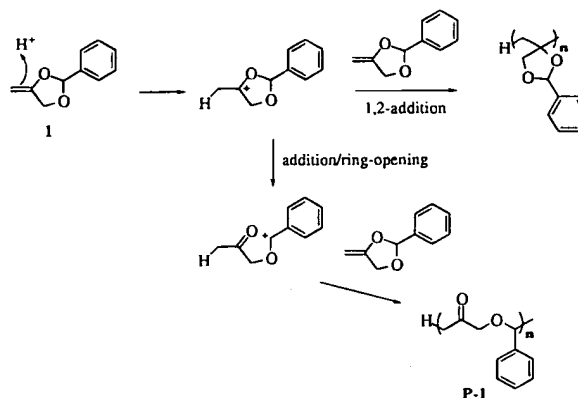
Photoinitiated free radical polymerization has been utilized in a host of important applications, ranging from photoresist technologies to coatings and dental composites. As prevalent as photoinitiated free radical polymerization has become, serious limitations for this type of process exists, primarily due to oxygen inhibition. In the last decade, increased efforts have focused on the study of photoinitiated cationic polymerization of a variety of vinyl ether and heterocyclic monomers and photoinitiators.^{2–4} Since the landmark work of Crivello *et al.*,^{7,8} onium salts, in particular aromatic sulfonium and iodonium, have proven remarkably useful as cationic photoinitiators.

4-Methylene-1,3-dioxolane and its 2-alkyl derivatives afforded mixtures of 1,2-addition and addition/ring-opened polymer products under cationic conditions,^{9–14} while copolymerization with maleic anhydride yielded predominantly 1,2-addition polymerization.¹⁵ The cationic polymerization of 2-isopropenyl-4-methylene-1,3-dioxolane, initiated with methanesulfonic acid at -78°C or with benzyl(4-hydroxyphenyl)methylsulfonium hexafluoroantimonate at room temperature, underwent isomerization polymerization, resulting in a poly(keto-ether).^{16–19} Meanwhile, the use of a stronger catalyst generated a cross-linked polymer. 2-Ethenyl-4-methylene-1,3-dioxolane was also found to be susceptible to ring-opening cationic polymerization. Cross-linked polymers were obtained when BF_3OEt_2 or $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ were

Scheme 1



Scheme 2



used, while soluble polymers resulted upon initiation with $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.¹⁹

Predominant addition/ring-opening polymerization of 4-methylene-2-phenyl-1,3-dioxolane (1) was recently reported using WCl_6 or BF_3 as initiators, though molecular weights were relatively low (M_w ca. 5000).^{20,21} Prior to our earlier communication,⁵ there was only one account of the photoinitiated cationic polymerization of 1. η^5 -2,4-Cyclopentadiene-1-yl([1,2,3,4,5,6- η]-1-methyl-ethylbenzene)iron(I) hexafluorophosphine resulted in ring-opening polymerization of 1 upon exposure to UV light.⁶ Interestingly, prior to our earlier work,^{5,22,23} no investigations of the photoinitiated cationic polymerization of methylene dioxolane monomers using sulfonium or iodonium salts were reported nor were the thermal properties of polymers derived from the addition/ring-opening of 1, despite the increased use of onium salt photoinitiators (Scheme 1).

We found that 1 underwent exclusive photoinitiated addition/ring-opening, using either tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate or 4-(decyloxyphenyl)phenyliodonium hexafluoroantimonate, to form a poly(alkylene ether ketone) with glass transition temperatures (T_g s) in the range 26 – 35°C , depending on molecular weight.^{5,23} Clean addition/ring-opening polymerization was observed, likely due to the stability of the postulated benzylic carbocation formed as a propagating species (Scheme 2).⁶ Dioxolane monomer 1 was also found to undergo photoinitiated cationic copolymerization with acyclic vinyl ether, cyclic vinyl ether, and spiroorthoester monomers.²³

In order to investigate the potential usefulness of 1 for structural composite applications, efforts were re-

quired to generate polymers with higher T_g s. We found copolymerization of **1** with cyclic vinyl ethers, 2,3-dihydrofuran or 2,3-dihydropyran, led to copolymers with T_g s substantially higher than the ring-opening homopolymer of **1**.²³ Although there have been two reports of the difunctional dioxolane 2,2'-(1,4-phenylene)bis(4-methylene-1,3-dioxolane) (**3**),^{10,24} there have been no reports of its cationic, particularly photoinitiated, polymerization, and details of its synthesis and characterization are sparse. Herein, we wish to report the preparation, characterization, and photoinitiated cationic homo- and copolymerization of **3**, a potentially important cross-linking agent for cationic polymerizations.

Experimental Section

All reactions were carried out under a dry nitrogen atmosphere. THF and toluene were refluxed over Na and then distilled prior to use. 2,3-Dihydrofuran (DHF) was distilled before use. 4-Methylene-2-phenyl-1,3-dioxolane (**1**),^{6,10} tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate,⁷ and 4-(decyloxyphenyl)phenyliodonium hexafluoroantimonate⁸ were synthesized according to existing procedures. All other reagents were used as received from commercial suppliers.

¹H NMR spectra were recorded on a Bruker AM-300 spectrometer (CDCl₃ or benzene-*d*₆ solution, referenced to TMS at δ 0.00 ppm). DSC analyses were secured using a DuPont Model 2100 DSC instrument using a scan rate of 10 °C/min (under N₂). T_g s were recorded from the scan after which no appreciable change occurred. UV-visible spectroscopic measurements were using a Hewlett-Packard diode array spectrophotometer (Model 8452A). FT-IR spectra were recorded on Nicolet Impact 400 or Perkin-Elmer Spectrum 2000 spectrometers. High- and low-resolution EI mass spectra were obtained using JEOL Model SX102A and Hewlett-Packard GC/MS (Model 5972A MSD) mass spectrometers, respectively. Photolyses were conducted at room temperature with a 450-W Hanovia medium pressure Hg arc lamp, housed in a water-cooled quartz immersion well, with or without a Pyrex filter, as indicated. For unfiltered photolysis, samples were contained in quartz tubes. For Pyrex-filtered photolysis, a Pyrex filter was placed between the UV lamp and water-cooled jacket to absorb most of the emitted IR radiation, with samples contained in glass vials.

Synthesis of Difunctional Dioxolane Precursor 2.¹⁰ 3-Chloro-1,2-propanediol (8.69 g, 0.0789 mol), 5.01 g terephthalaldehyde (0.0374 mol) and 4.3 mg of *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (0.0226 mmol, 0.019 mol%) were combined in 100 mL toluene, and the mixture was heated to reflux until 1.3 mL of water (equivalent to 97% conversion) was collected in a Dean-Stark trap. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature and was washed with 5% NaOH solution, and the aqueous phase was extracted with Et₂O. The organic phase was dried over anhydrous K₂CO₃. Solvents were removed under reduced pressure, resulting in 11.54 g of liquid (97%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.45 (s, 2H, Ar-H), 7.15 (d, 2H, Ar-H), 5.97 (s, 1H, benzyl-H), 5.75 (s, 1H, benzyl-H), 4.42 (s, 2H, O-CH₂), 4.20 (s, 1H, O-CHRR'), 4.09 (s, 2H, O-CH₂), 3.89 (s, 1H, O-CHRR'), 3.58 (m, 4H, CH₂Cl).

Synthesis of 2,2'-(1,4-phenylene)bis(4-methylene-1,3-dioxolane) (3**).** To a stirred solution of 14.51 g potassium *tert*-butoxide (0.129 mol) in 50 mL THF was added 11.54 g of **2** (0.036 mol) at room temperature under N₂. After completion of the addition, the reaction was stirred at 70 °C for 20 h. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature, and the precipitate was removed by suction filtration. Subsequently, the solvent was removed under reduced pressure and the filtrate was washed with saturated NaHCO₃. The aqueous phase was extracted with Et₂O. The organic phase was dried over anhydrous K₂CO₃ and stored over anhydrous K₂CO₃. The solvents were removed under reduced pressure, affording 7.32 g of solid (82% yield), with a mp of 64 °C. ¹H NMR (300 MHz, benzene-*d*₆): δ 7.42 (s, 2H, Ar-H), 7.13 (s, 2H, Ar-H), 5.83 (s, 2H, benzyl-H), 4.48 (q, 2s, O-CH₂), 4.25, 4.20, 4.10, 4.03

(4 q, 4H, =CH₂), 3.70 (q, 2s, O-CH₂). GC/MS (70 eV, EI): *m/z* 85.05 (29.7%), 89.00 (21.7%), 91.00 (46.9%), 103.00 (15.9%), 105.05 (18.2%), 131.00 (19.0%), 133.00 (23.5%), 175.00 (28.1%), 246.00 (M⁺, 100%), 247.00 (M + 1, 17.8%). High-resolution MS: calcd M⁺, 246.0892; observed accurate M⁺, 246.0882. UV-vis (THF): λ_{\max} = 238 nm.

Photoinitiated Polymerization of **3 with Tris(4-methylphenyl)sulfonium Hexafluoroantimonate.** In a sealed quartz tube, a mixture of 103.3 mg of **3** (0.42 mmol) and 0.8 mg of tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate (0.0015 mmol, 35.7 mol%) was irradiated with an UV lamp at 45 °C for 20 min. The resulting cross-linked homopolymer was washed with THF and filtered. The brittle solid was dried in vacuo, affording 15.5 mg (15%) of polymer; T_g = 67 °C.

Photoinitiated Copolymerization of 4-Methylene-2-phenyl-1,3-dioxolane (1**) and **3**.** Three copolymers were synthesized following the same procedure but varying the mole ratios of comonomers.

Photoinitiated Copolymerization of **1 with **3** in a 10:1 Mole Ratio.** In a sealed quartz tube, a mixture of 176.1 mg of **1** (1.09 mmol), 27.1 mg of **3** (0.1 mmol), and 1.1 mg of tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate (0.002 mmol, 0.17 mol %) was irradiated with an UV lamp at room temperature for 40 min. The resulting cross-linked polymer was washed with CH₂Cl₂ and filtered. The brittle, solid material was dried in vacuo, affording 134.9 mg (66%) of polymer; T_g = 52 °C. FT-IR (cm⁻¹): 3031, 2922, (H-C-H), 1728 (ν (C=O)), 1612, 1502 (ν_{aromatic} (C=C)), 1114, 1025 (ν (C-O)); T_g = 35 °C.

Photoinitiated Copolymerization of **1 with **3** in a 5:1 Mole Ratio.** A mixture of 204.0 mg of **1** (1.26 mmol), 60.0 mg of **3** (0.24 mmol), and 1.1 mg of tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate (0.002 mmol, 0.14 mol%) was irradiated for 40 min. The polymerization afforded 146 mg (55%) of solid; T_g = 66 °C.

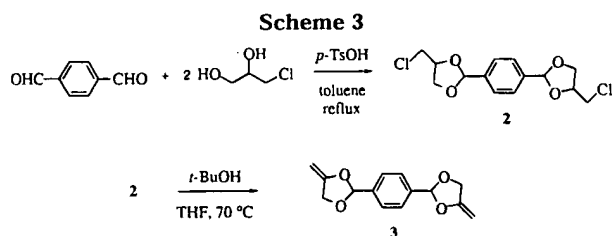
Photoinitiated Copolymerization of **1 with **3** in a 2:1 Mole Ratio.** A mixture of 201.0 mg of **1** (1.24 mmol), 152.0 mg of **3** (0.62 mmol), and 0.18 mg of tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate (0.0033 mmol, 0.18 mol%) was irradiated for 40 min. The polymerization afforded 216.3 mg (61%) of solid polymer; T_g = 67 °C.

Photoinitiated Copolymerization of **1 with **3** in a 10:1 Mole Ratio Using (4-decyloxyphenyl)phenyliodonium Hexafluoroantimonate as Initiator.** In a sealed quartz tube, a mixture of 164 mg of **1** (1.01 mmol), 25.0 mg of **3** (0.10 mmol), and 1.4 mg of (4-decyloxyphenyl)phenyliodonium hexafluoroantimonate (0.0032 mmol, 0.29 mol%) was irradiated with an UV lamp, filtered through Pyrex, and held at room temperature for 20 min. The resulting cross-linked polymer was washed with THF and filtered. The brittle solid material was dried in vacuo, affording 182.4 mg (96 %) of polymer; T_g = 53 °C.

Photoinitiated Copolymerization of **1 with 2,3-Dihydrofuran and **3** in a 5:1:1 Mole Ratio.** In a sealed quartz tube, a mixture of 203.3 mg of **1** (1.25 mmol), 19.0 mg of DHF (0.27 mmol), 59 mg of **3** (0.24 mmol), and 1.5 mg of tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate (0.0028 mmol, 0.16 mol %) was irradiated with an UV lamp at room temperature for 40 min. The resulting cross-linked polymer was washed with THF and filtered. The solid was dried in vacuo, affording 235.3 mg (84%) of polymer; T_g = 59 °C.

Results and Discussion

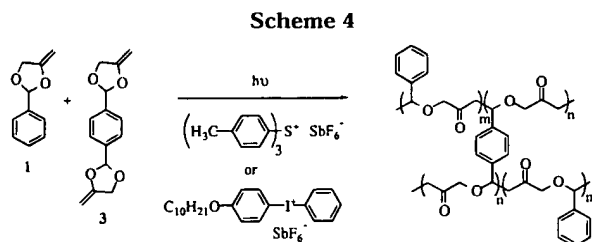
A strategy involving cross-linking was pursued in order to increase the T_g of polymers derived from the cationic ring-opening polymerization of dioxolane **1**. Difunctional dioxolane **3** was synthesized as a cross-linking agent. Though this compound had been previously reported, synthetic details are sparse and only a boiling point was given.^{10,24} The synthesis of **3** was accomplished via a two-step synthesis, illustrated in Scheme 3. The ¹H NMR spectrum of **3** is shown in Figure 1. Exocyclic methylene resonances were observed as quartets at 4.25, 4.20, 4.10, and 4.03 ppm,



benzylic protons were observed as a singlet at 5.83 ppm, and the methylene absorptions appeared as quartets at 4.48 and 3.70 ppm. Dioxolane **3** was found to melt sharply at 64 °C.

To confirm formation of **3**, the molecular ion for **3** was recorded by GC/MS at m/z 246.00 (M^+ , 100% relative abundance), while the observed accurate mass of 246.0882 (M^+) was secured by high resolution MS (calcd $M^+ = 246.0892$). Dioxolane **3** had $\lambda_{max} = 238$ nm. Thus, the difunctional dioxolane cross-linker **3** was expeditiously obtained from commercially available starting materials in just two steps. Dioxolane **3** can easily be recrystallized and is stable upon storage at low temperature in the dark. It should be noted, however, that both **1** and **3** readily undergo polymerization and isomerization, presumably a 1,3-hydrogen shift, upon exposure to acid. Thus, glassware was soaked in NH_4OH before use. Even the residual DCl in $CDCl_3$ caused significant isomerization, necessitating the use of benzene- d_6 as NMR solvent.

Previous results from this laboratory on photoinitiated cationic homo- and copolymerizations of dioxolane **1** revealed exclusive addition/ring-opening polymerization occurred, providing soluble poly(ether ketone)s with T_g s in the range of 26–35 °C, illustrated in Scheme 1.²³



1H NMR analysis of **P-1** indicated an absence of olefinic methylene hydrogens, demonstrating no olefinic ($=CH_2$) moieties were present in the polymer, lending credence to an addition/ring-opening process.²³ In a similar manner, the homopolymerization of **3** was carried out photochemically, using tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate as initiator, in the bulk with the sample heated to 45 °C in a silicon oil bath. As expected, a cross-linked material was obtained that was not soluble in common organic solvents, having a T_g of 67 °C. Due to the predominance of addition/ring-opening of **1**, under photoinitiated cationic conditions, difunctional dioxolane **3** likely undergoes the same process, a feature verified by the virtually identical IR spectra of **P-1** and the polymer of **3**. A clear increase in T_g was indeed realized through the use of the dioxolane cross-linker relative to the homopolymer of **1** (**P-1**).

Copolymerizations of dioxolane **1** with dioxolane cross-linker **3** were conducted with 10:1, 5:1, and 2:1 mole ratios of **1** and the difunctional dioxolane **3**, respectively, using tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate as initiator and 40 min photolysis times (Scheme 4). The cross-linked polymers were characterized by DSC and had T_g s ranging from 52 to

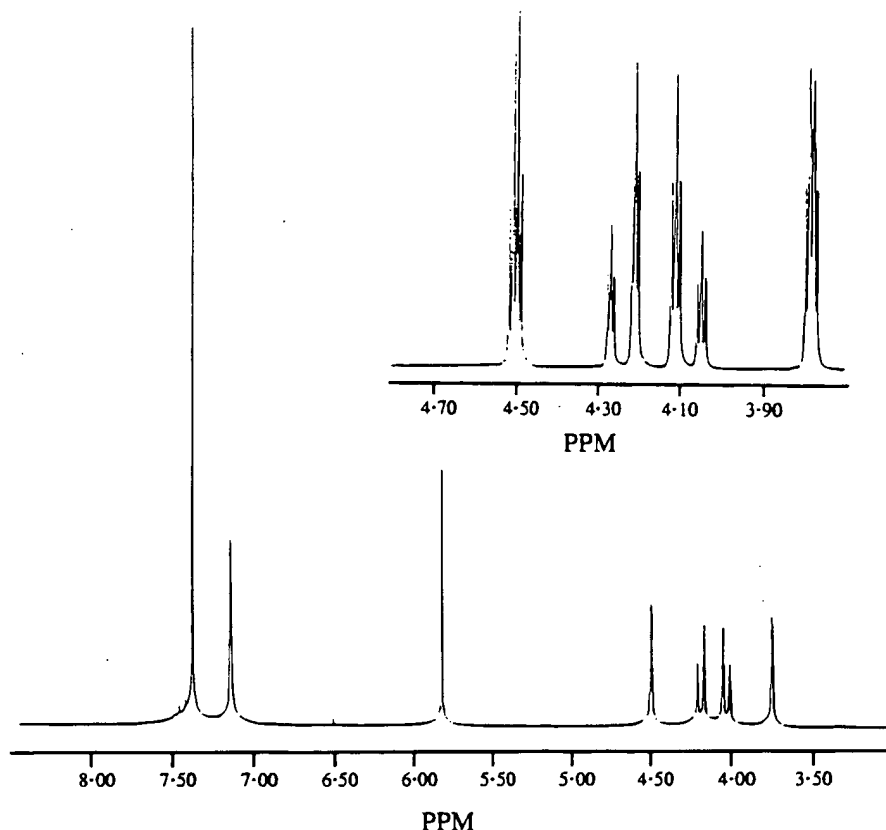


Figure 1. 300 MHz NMR spectrum of **3** in benzene- d_6 . The inset is an expansion from 3.68 to 4.80 ppm.

Table 1. Data for the Copolymerization of **1** with **3** Using Tris(4-methylphenyl)sulfonium Hexafluoroantimonate

1/3 (mol ratio)	% yield	T_g (°C)
10:1	66	52
5:1	55	66
2:1	61	67

67 °C (Table 1). As expected, the glass transition temperature for the 10:1 mixture was the lowest, since this contained more of comonomer **1** relative to the other samples (the T_g of homopolymer **P-1** is 25–36 °C, depending on molecular weight). Isolated yields were comparable for all three ratios. FT-IR spectroscopic characterization confirmed formation of a poly(ether ketone) with carbonyl stretching observed at 1728 cm^{-1} , characteristic of a ketone carbonyl. Aromatic C=C stretching occurred at 1612 and 1502 cm^{-1} , while ether C—O stretching/bending was recorded at 1114 and 1025 cm^{-1} . The IR spectrum provided compelling evidence of poly(ether ketone) formation.

When the copolymerization was carried out on a 10:1 mole ratio of **1** to **3**, for a shorter photolysis time (20 min) using (4-decyloxyphenyl)phenyliodonium hexafluoroantimonate as initiator and filtering the UV radiation through a Pyrex filter, a higher yield was obtained (96%). The sulfonium salt used in this study has an absorption band from 215 to 280 nm while the absorption band for **3** ranges from 200 to 290 nm. On the other hand, the iodonium salt used here has an absorption band that extends out to 340 nm, and is effective as an initiator using longer wavelength UV radiation. Thus, the difunctional dioxolane competes with the sulfonium initiator in absorption of UV light, leading to lower yields, while use of the iodonium salt resulted in a higher yield of polymer since its absorption spectrum extends to longer wavelength.

Photoinitiated copolymerization of **1** with 2,3-dihydrofuran (DHF) and **3** was conducted using 5:1:1 mole ratios, respectively, in bulk at room temperature with tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate. An insoluble copolymer was formed in 84% yield with a T_g of 59 °C. Judicious choice of both comonomers and comonomer/dioxolane ratio should afford control of cross-link density and T_g .

Conclusions

Details of the synthesis and characterization of dioxolane cross-linking agent **3** were presented. A difunctional dioxolane cross-linker, **3**, was synthesized in just two steps from commercially available starting materials. This difunctional dioxolane was successfully copolymerized with the monofunctional analog **1** via photo-initiated cationic polymerization with either a sulfonium or an iodonium salt as the photoinitiator. Polymers with T_g s substantially higher (up to 30 °C higher) than the homopolymer, derived from the cationic ring-opening polymerization of **1**, were obtained. Yields of

polymerizations were generally high. Copolymerization of **1** and **3** with a cyclic vinyl ether afforded a cross-linked material with a T_g of 59 °C, demonstrating the versatility of **3**.

Acknowledgment. Support from the Ford Motor Company University Research Fund is gratefully acknowledged as is support for the GC/MS from the National Science Foundation, DUE-9550885. The authors also acknowledge Dr. Andrew Tyler of Harvard University for MS analyses. The Harvard University Department of Chemistry and Chemical Biology Mass Spectrometry Facility is supported by grants from the NSF (CHE-900043) and the NIH (SIO-RR06716).

References and Notes

- (1) Jacobs, P. F. *Rapid Prototyping and Manufacturing, Fundamentals of Stereolithography*; Society of Manufacturing Engineers: Dearborn, MI, 1992.
- (2) Bailey, W. J. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1975**, *9*, 849.
- (3) Sanda, F.; Takata, T.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Educ.* **1994**, *32*, 2517.
- (4) Belfield, K. D.; Zhang, G. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1996**, *37* (1), 537.
- (5) See, e.g., Belfield, K. D.; Abdelrazzaq, F. B. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1996**, *37* (1), 539.
- (6) Bolln, C.; Frey, H.; Mulhaupt, R. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1995**, *33*, 587.
- (7) Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, *17*, 977.
- (8) Crivello, J. V.; Lee, J. L. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1989**, *27*, 3951.
- (9) Fukuda, H.; Hirota, M.; Nakashima, Y. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1983**, *21*, 171.
- (10) Orth, H. *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 544.
- (11) Goodman, M.; Abe, A. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1964**, *2*, 3471.
- (12) Dietrich, H. J. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1968**, *6*, 2255.
- (13) Akkapeddi, M. K.; Reimschuessel, H. K. *Macromolecules* **1979**, *12*, 827.
- (14) Bailey, W. J. In *Comprehensive Polymer Science*, Eastmond, G. C.; Ledwith, A.; Russo, S.; Sigwalt, P., Eds.; Pergamon: Oxford, England 1989; pp 283–320.
- (15) Fukuda, H.; Hirota, M.; Nakashima, Y. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1982**, *20*, 1401.
- (16) Park, J.; Kihara, N.; Ikeda, T.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1993**, *31*, 1083.
- (17) Park, J.; Yokozawa, T.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1993**, *31*, 1141.
- (18) Park, J.; Kihara, N.; Kobayashi, M.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1994**, *32*, 199.
- (19) Park, J.; Yokozawa, T.; Endo, T. *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 2017.
- (20) Kim, T.-M.; Kim, Y.; Gong, M. S. *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1994**, *15*, 639.
- (21) Lee, S.-J.; Park, J.-K.; Gong, M. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1995**, *16*, 769.
- (22) See, e.g., Belfield, K. D.; Zhang, G. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1995**, *36* (2), 269.
- (23) Belfield, K. D.; Abdelrazzaq, F. B. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1997**, *35*, 2207.
- (24) Reed, B.; Stansbury, J.; Antonucci, J. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1992**, *33* (2), 520.

MA9613446

Mellerson, Kendra

From: Jacob, Rebecca (ASRC)
Sent: Monday, August 25, 2003 2:42 PM
To: STIC-EIC1700
Subject: FW: REQUEST FOR JOURNAL ARTICLES

-----Original Message-----

From: STIC-ILL
Sent: Monday, August 25, 2003 2:40 PM
T : Jacob, Rebecca (ASRC)
Subject: FW: REQUEST FOR JOURNAL ARTICLES

-----Original Message-----

Fr m: McClendon, Sanza
Sent: Monday, August 25, 2003 2:39 PM
T : STIC-ILL
Subject: REQUEST FOR JOURNAL ARTICLES

Sanza McClendon
Art Unit: 1711
Telephone: 305-0505
Application: 09/934,655

Articles Requested:

Macromolecules. 27(14), 3698-701, 1994. Yokozawa et al

thank you

Design and Synthesis of Novel Hydrolyzable Polysulfides from 2,4-Dimethylene-1,3-dioxolane

Tsutomu Yokozawa,[†] Ry ji Hayashi, and Takeshi Endo*

Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 227, Japan

Received October 1, 1993; Revised Manuscript Received April 5, 1994*

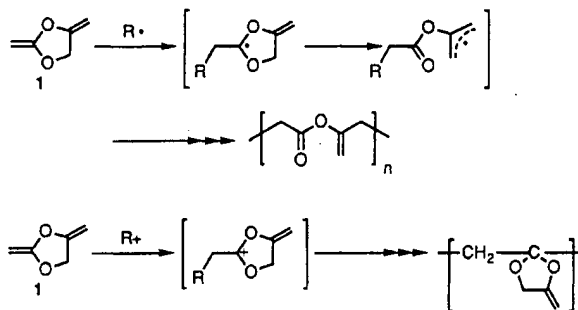
ABSTRACT: New polymers containing ortho ester and thioether moieties in the polymer backbone were synthesized by radical polyadditions using 2,4-dimethylene-1,3-dioxolane (1). Alcohols added to the 2-methylene group of 1 selectively to afford vinyl ethers 3 having an ortho ester structure, especially diols gave divinyl ortho esters 2 for the polyaddition. Thiol added to the vinyl ether 3 in good yield in the presence of azobis(isobutyronitrile) at 60 °C in benzene, and hence the radical polyadditions of dithiols to 2 were carried out under the same conditions to obtain polysulfides bearing ortho ester moieties in the backbone. Ortho ester units in the polymer could easily undergo hydrolysis in water-tetrahydrofuran at 65 °C, and the structure of the compounds obtained was speculated by the hydrolysis of the model compounds 3.

Introduction

The development of polymerization of functional monomers containing specific reactive groups has led to the production of many kinds of functional polymers. For the polymerization of these functional monomers, radical polymerization has been often used, since radical reaction tolerates a wide variety of functional groups and it is not necessary to protect them.

However, it has not been until recently that radical polyaddition developed by Marvel¹ has been utilized for the synthesis of functional polymers containing specific reactive groups. In the previous papers, we have reported the synthesis of functional polysulfides containing spiro ortho carbonate moieties and reactive carbon-carbon double bonds in the polymer backbone by the radical polyadditions of dithiols to 2,7-dimethylene-1,4,6,9-tetraoxaspiro[4.4]nonane² and to bis(alkoxyallene)s,³ respectively; both polymers can undergo cross-linking with Lewis acids. Kobayashi et al.⁴ have prepared the polysulfides having carbon-carbon double bonds by the radical additions of dithiols to diynes. Recently, Luo et al.⁵ have reported the preparation of polysulfides containing spiro ortho carbonate moieties by the polyadditions using 3,9-dimethylene-1,5,7,11-tetraoxaspiro[5.5]undecane.

In the present article, we describe the synthesis of hydrolyzable polysulfides containing ortho ester moieties from 2,4-dimethylene-1,3-dioxolane (1). We have already



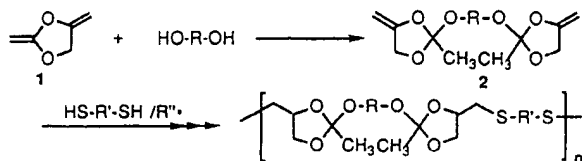
known to react easily with alcohols to produce ortho esters.^{6,9} Accordingly, a hydrolyzable polysulfide bearing ortho ester moieties would be synthesized if the 2-methylene group of 1 selectively reacted with diol to afford divinyl ether 2, which was subjected to radical polyaddition of dithiol. In other words, the 2-methylene group of 1 is used for the preparation of monomer 2 and the 4-methylene group is used for the polyaddition with dithiol.

In this paper is described selective addition of alcohols involving diols to 1 affording ortho esters, radical addition of thiols to the ortho esters involving polyaddition, and the study of hydrolysis of the polymer obtained by the polyaddition of dithiols to 2.

Results and Discussion

Addition of Alcohols to 1. As the preliminary experiment, the reaction of 1 with 1 equiv of methanol was first carried out in CDCl₃. Immediately after addition of methanol to the solution of 1 in CDCl₃, the signal of the 2-methylene protons of 1 at 3.39 ppm disappeared completely, and new signals assignable to the methyl and methoxy protons appeared at 1.58 and 3.28 ppm in the ¹H NMR spectrum, respectively. On the other hand, the signals of the 4-methylene protons at 4.00–4.20 and 4.45–4.62 ppm and of 1,3-dioxolane ring protons at 4.62–4.77 ppm of 1 were all slightly shifted upfield. These observations indicate that methanol selectively added to the 2-methylene group (C=C of the ketene acetal moiety) of 1 to afford the ortho ester having a vinyl ether moiety.

Since it was troublesome and caused a decrease of the yield of 1 to separate low-boiling 1 from *tert*-butanyl alcohol and tetrahydrofuran (THF) obtained in a trap at



found that the 2-methylene group (C=C of the ketene acetal moiety) of 1 is more reactive than the 4-methylene group (C=C of the vinyl ether moiety), since 1 undergoes radical ring-opening polymerization⁶ and cationic vinyl polymerization of the 2-methylene group⁷ while retaining the 4-methylene group. Further, ketene acetals are well

[†] Present address: Department of Applied Chemistry, Kanagawa University, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama 221, Japan.

* Abstract published in *Advance ACS Abstracts*, May 15, 1994.

Table 1. Addition of Alcohols to 1^a

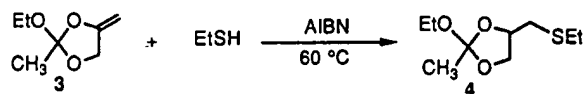
alcohols	equiv of alcohols	time, h	yield of 3, %
CH ₃ OH ^b	1.0	instantly	100 ^c
CH ₃ CH ₂ OH	3.0	3	100 ^c
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	1.0	28	85
HOCH ₂ CH ₂ OH	0.5	85	81
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	0.5	40	83

^a The reaction was carried out in THF at ambient temperature using 1 collected in a trap at -78 °C in vacuo from the reaction flask for the preparation of 1 with potassium *tert*-butoxide in THF. ^b The reaction was carried out in CDCl₃ using 1 redistilled after the collection in a trap at -78 °C from the reaction flask in vacuo. ^c ¹H NMR yield.

-78 °C in vacuo from the reaction flask for the preparation of 1 via elimination with potassium *tert*-butoxide in THF,⁶ addition of other alcohols to 1 was next carried out using crude 1 obtained with *tert*-butanyl alcohol and THF by the distillation directly from the reaction flask (Table 1). Although it took a longer time, the corresponding ortho esters were obtained in good yields, especially from diols were the intended divinyl ortho esters 2 for the polyaddition of dithiols obtained. The IR and ¹H NMR spectra of the ortho esters are consistent with the corresponding 3. *tert*-Butanyl alcohol in crude 1 did not cause serious problems in the addition of alcohols to 1 because *tert*-butanyl alcohol added to 1 more slowly than alcohols in Table 1.

The addition of dithiols to 1 was also attempted instead of diols, but the addition proceeded very slowly and the products were decomposed during distillation.

Addition of Thiols to 2 or 3 with Radical Initiator. Addition of thiols to 3 (R = CH₂CH₃) was first carried out in the presence of azobis(isobutyronitrile) (AIBN) as a radical initiator as a model reaction of the radical polyaddition of dithiols to 2. The reaction of 3 with ethanethiol in bulk at 60 °C afforded the adduct 4 in 57% yield, whereas the reaction with thiophenol did not give the corresponding adduct. Thin-layer chromatography (TLC) of the products showed many spots, and IR spectra of the mixture showed the characteristic absorption of a carbonyl group at 1740 cm⁻¹, implying that many side reactions including ring-opening reactions might occur in the reaction of 3 with thiophenol. An improved 82% yield of the adduct of ethanethiol to 3 could be attained in benzene solution.



From these results of the model reactions, the polyadditions of 2 were carried out in benzene using alkanedithiols. Thus, equimolar 2 and alkanedithiols were heated at 60 °C in the presence of 4 mol % of AIBN in benzene for 48 h. The polymers were purified by dissolution in chloroform, followed by precipitation with hexane. The results are summarized in Table 2. The polymers obtained in Table 2 were clear viscous liquids. The yields and molecular weights of the polymers were almost unchanged irrespective of the R' of dithiols in the polyaddition of 2a derived from 1 and ethylene glycol, whereas the yields and molecular weights were dependent on the R' of dithiols in the polyaddition of 2b derived from 1 and 1,3-propanediol, and an improved yield and molecular weight could be attained by using 1,4-butanedithiol.

Table 2. Radical Polyaddition of Dithiols to 2^a

R in 2	R' in dithiols	yield, % ^b	\bar{M}_n ^c
-(CH ₂) ₂ -, 2a	-(CH ₂) ₂ -	89	4200
	-(CH ₂) ₃ -	88	4700
	-(CH ₂) ₄ -	86	4800
-(CH ₂) ₃ -, 2b	-(CH ₂) ₂ -	68	3400
	-(CH ₂) ₃ -	57	3400
	-(CH ₂) ₄ -	90	7200

^a The polyaddition was carried out with 4 mol % of AIBN in benzene at 60 °C for 48 h. ^b Polymer insoluble in hexane. ^c Number-average molecular weight \bar{M}_n estimated by means of GPC with solvent THF (based on polystyrene standard).

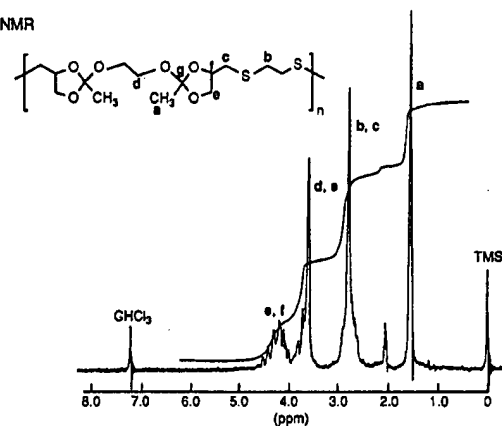
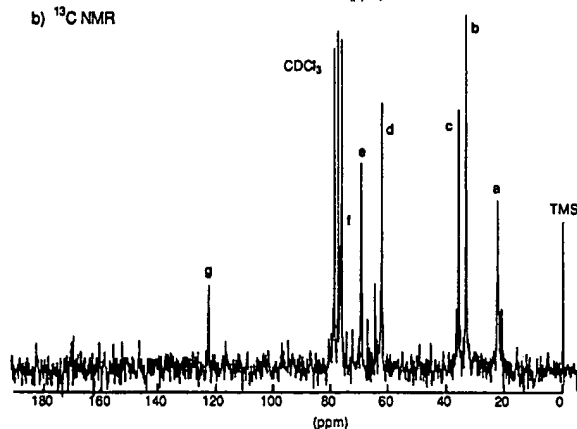
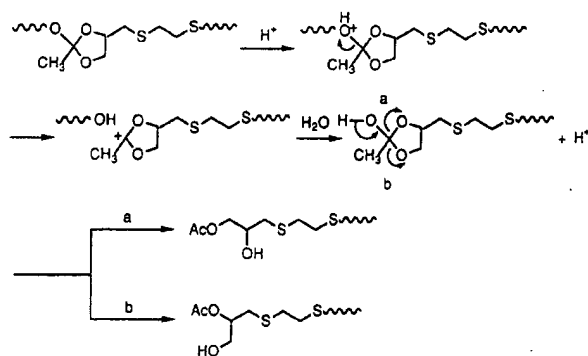
a) ¹H NMRb) ¹³C NMR

Figure 1. (a) 60-MHz ¹H NMR and (b) 50-MHz ¹³C NMR spectra of the polymer from 2a and ethanedithiol in CDCl₃ at 27 °C.

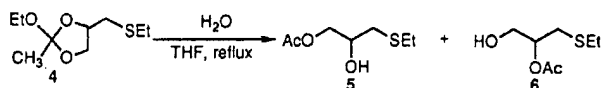
In the IR spectra of the polymers, two characteristic absorptions of vinyl ether moieties of 2 at 1690 and 1290 cm⁻¹ completely disappeared, whereas absorption attributable to an ortho ester moiety at 1050 cm⁻¹ was observed similarly to 2. In the ¹H NMR spectra of the polymers, the signals of the *exo*-methylene groups of 2 at 3.68–3.90 and 4.15–4.37 ppm disappeared, and the signal assignable to the methylene protons on a carbon atom of a sulfide linkage at 2.36–3.17 ppm and the signal assignable to the methine proton on a carbon atom adjacent to an oxygen atom at 3.95–4.67 ppm were observed, indicating that the *exo*-methylene groups of 2 were changed to sulfide linkages by the addition of thiols to the *exo*-methylene groups. Figure 1 shows the ¹H and ¹³C NMR spectra of

Scheme 1

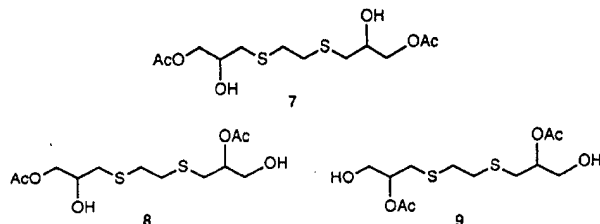


the polymer from **2a** and ethanedithiol with the assignment of various signals. The ^{13}C NMR spectrum shows the characteristic signal due to the ortho ester carbon at 122.1 ppm. These spectral data are consistent with the polysulfides containing ortho ester structures as shown in the equation.

Hydrolysis of Polysulfide. Since the polysulfides obtained have hydrolyzable ortho ester moieties, their hydrolysis is expected to take place smoothly. The polysulfide derived from **2a** and ethanedithiol was heated in THF containing water for 4 h to afford low molecular weight organic compounds. The ^1H NMR of the products showed no signals of the polysulfide, and their IR showed the characteristic absorption of a hydroxy group at 3440 cm^{-1} and of a carbonyl group at 1735 cm^{-1} , implying that the hydrolysis took place. However, TLC showed several spots and then the structure of the products could not be determined completely. Accordingly, as a model reaction for the hydrolysis of the polymer, the hydrolysis of **4** was carried out under the same conditions. After purification by column chromatography on silica gel, two kinds of hydroxy acetates **5** and **6** were mainly obtained in 58 and 29% yield, respectively. Consequently, in the hydrolysis



of the polysulfide, hydroxy acetates **7–9** were considered to be formed, and **7** was probably a main product. The production of **7–9** can be explained by assuming the



involvement of elimination of the diol promoted by protonation on the oxygen of the diol component in the polysulfide and decomposition of a hemiacetal-type intermediate as shown in Scheme 1.

Experimental Section

Measurements. ^1H NMR spectra were obtained on a JEOL PMX-60, and ^{13}C NMR spectra were obtained on a JEOL FX-200. FTIR spectra were recorded on a JASCO FT/IR-3. The average molecular weights of polymers were measured with a

TOYO SODA CCP-8000 GPC unit using TSK-Gel columns (eluent: THF, calibration: polystyrene standards).

Materials. 2,4-Dimethylene-1,3-dioxolane (**1**) was prepared according to our previous paper.⁶ Alcohols and diols were distilled over a small portion of sodium. Thiols and dithiols were distilled just before use. AIBN was used as received. Benzene and THF was distilled over sodium.

Addition of Methanol to **1 in NMR Tube.** Into a solution of purified **1** (0.026 g, 0.3 mmol) in CDCl_3 (0.6 mL) was added methanol (0.008 g, 0.3 mmol), and the adduct **3** was confirmed by direct measurement with ^1H NMR: ^1H NMR (CDCl_3) δ 4.64–4.43 (m, 2H), 4.43–4.25 (m, 1H), 3.97–3.79 (m, 1H), 3.28 (s, 3H), 1.58 (s, 3H).

Addition of Alcohols to **1. General Procedure.** Into a solution of **1** in THF containing *tert*-butyl alcohol, which was directly obtained in a trap at -78°C in vacuo from the reaction flask for the preparation of **1**⁶, equimolar alcohols (0.5 equiv of diols) were added and stirred at ambient temperature. When the reaction proceeded very slowly, a few drops of acetic acid was also added to the reaction mixture. After appropriate time the reaction mixture was concentrated in vacuo and then distilled under reduced pressure. In the case of addition of benzyl alcohol to **1**, purification by column chromatography on silica gel (Wakogel C-200 deactivated by triethylamine, eluent: hexane: ethyl acetate = 15:1) was carried out instead of distillation. **2-Ethoxy-2-methyl-4-methylene-1,3-dioxolane:** bp $72^\circ\text{C}/110\text{ torr}$; IR (neat) $1690, 1290, 1050\text{ cm}^{-1}$; ^1H NMR (CCl_4) δ 4.57–4.35 (m, 2H), 4.28–4.10 (m, 1H), 3.77–3.62 (m, 1H), 3.47 (q, $J = 7.0\text{ Hz}$, 2H), 1.49 (s, 3H), 1.15 (t, $J = 7.0\text{ Hz}$, 3H). **2-(Benzyloxy)-2-methyl-4-methylene-1,3-dioxolane:** $R_f = 0.39$ (hexane:ethyl acetate = 15:1); IR (neat) $1690, 1290, 1050\text{ cm}^{-1}$; ^1H NMR (CCl_4) δ 7.15 (s, 5H), 4.62–4.35 (m, 4H), 4.35–4.17 (m, 1H), 3.85–3.68 (m, 1H), 1.40 (s, 3H). **Bis[(2-methyl-4-methylene-1,3-dioxolan-2-yl)oxy]ethane (**2a**):** bp $77^\circ\text{C}/0.1\text{ torr}$; IR (neat) $1690, 1290, 1050\text{ cm}^{-1}$; ^1H NMR (CCl_4) δ 4.65–4.42 (m, 4H), 4.37–4.19 (m, 2H), 3.90–3.72 (m, 2H), 3.57 (s, 4H), 1.55 (s, 6H). **1,3-Bis[(2-methyl-4-methylene-1,3-dioxolan-2-yl)oxy]propane (**2b**):** bp $79^\circ\text{C}/0.05\text{ torr}$; IR (neat) $1690, 1290, 1050\text{ cm}^{-1}$; ^1H NMR (CCl_4) δ 4.59–4.38 (m, 4H), 4.33–4.15 (m, 2H), 3.85–3.68 (m, 2H), 3.50 (t, $J = 6.0\text{ Hz}$, 4H), 1.73 (quin, $J = 6.0\text{ Hz}$, 2H), 1.50 (s, 6H).

Radical Addition of Ethanethiol to **3 ($R = \text{CH}_2\text{CH}_3$).** A mixture of **3** ($R = \text{CH}_2\text{CH}_3$) (0.140 g, 1.0 mmol), ethanethiol (0.069 g, 1.0 mmol), AIBN (3.8 mg, 0.02 mmol), and benzene (0.427 g) was placed into a glass tube. It was degassed three times by the standard freeze-thaw method under nitrogen, and then the tube was sealed in vacuo. The mixture was stirred for 48 h at 60°C . The tube was opened and the mixture was concentrated in vacuo to afford the adduct **4** (0.165 g; 82% yield): IR (neat) 1050 cm^{-1} ; ^1H NMR (CCl_4) δ 4.51–3.90 (m, 2H), 3.90–3.26 (m, 3H), 3.00–2.35 (m, 2H), 2.55 (q, $J = 7.0\text{ Hz}$, 2H), 1.43 and 1.40 (2s, 3H), 1.25 (t, $J = 7.0\text{ Hz}$, 3H), 1.12 (t, $J = 7.0\text{ Hz}$, 3H).

Radical Polyaddition of Dithiols to **2.** A mixture of **2** (1.0 mmol), alkanedithiol (1.0 mmol), AIBN (6.6 mg, 0.04 mmol), and benzene (200 wt % to **2** and alkanedithiol) was placed into a polymerization tube. It was degassed three times by the standard freeze-thaw method under nitrogen, and then the tube was sealed in vacuo. The mixture was stirred for 48 h at 60°C . The tube was opened and the viscous solution was diluted by chloroform, followed by precipitation with hexane to give polymer as a viscous liquid. **Polymer from **2a** and ethanedithiol:** IR (neat) 2940, 1380, 1050 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 4.67–3.95 (m, 4H), 3.95–3.21 (m, 6H), 3.21–2.37 (m, 8H), 1.55 (s, 6H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 122.1, 76.1, 69.2, 62.0, 35.5, 33.0, 22.3.

Polymer from **2a and 1,3-propanedithiol:** IR (neat) 2940, 1380, 1050 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 4.60–3.96 (m, 4H), 3.96–3.58 (m, 6H), 2.92–2.47 (m, 8H), 2.00–1.40 (m, 8H). **Polymer from **2a** and 1,4-butanedithiol:** IR (neat) 2940, 1380, 1050 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 4.59–3.97 (m, 4H), 3.97–3.53 (m, 6H), 2.98–2.36 (m, 8H), 1.91–1.45 (m, 10H). **Polymer from **2b** and ethanedithiol:** IR (neat) 2940, 1380, 1050 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 4.60–3.97 (m, 4H), 3.97–3.40 (m, 6H), 3.17–2.51 (m, 8H), 2.00–1.46 (m, 8H). **Polymer from **2b** and 1,3-propanedithiol:** IR (neat) 2940, 1380, 1050 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 4.57–4.00 (m, 4H), 4.00–3.42 (m, 6H), 3.07–2.51 (m, 8H), 2.08–1.58 (m, 10H). **Polymer from **2b** and 1,4-butanedithiol:** IR (neat) 2940, 1380,

1050 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 4.60–4.00 (m, 4H), 4.00–3.42 (m, 6H), 3.00–2.38 (m, 8H), 2.07–1.33 (m, 12H).

Hydrolysis of Polymer. A solution of the polymer (0.164 g) obtained from 2a and ethanedithiol in THF (4 mL)–water (1 mL) was refluxed for 4 h. After evaporation of THF in vacuo, the residue was extracted with chloroform and the organic layer was washed with brine and then dried over magnesium sulfate. Removal of chloroform under reduced pressure gave viscous liquid (0.152 g): IR (neat) 3440, 1735, 1430, 1370, 1240 cm^{-1} ; ^1H NMR δ 5.23–4.78 (m), 4.30–3.70 (m), 3.24 (br), 2.96–2.63 (m), 2.10 (s).

Hydrolysis of 4 as a Model Reaction for the Hydrolysis of Polymer. A solution of ortho ester 4 (0.603 g, 2.9 mmol) in THF (12.6 mL)–water (3.1 mL) was refluxed for 4 h. After evaporation of THF in vacuo, the residue was extracted with dichloromethane and the organic layer was washed with brine and then dried over magnesium sulfate. After removal of the solvent, the residue was purified by column chromatography on silica gel (Wakogel C-200, eluent:hexane:ethyl acetate = 3:2) to afford 5 (0.300 g, 58% yield) and 6 (0.150 g, 29% yield): 5 R_f = 0.34 (hexane:ethyl acetate = 3:2); IR (neat) 3450, 1740, 1380, 1240, 1040 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 4.25–3.60 (m, 3H), 3.22–2.90 (br, 1H), 2.57 (d, J = 4.0 Hz, 2H), 2.55 (q, J = 8.0 Hz, 2H), 2.05 (s, 3H), 1.28 (t, J = 8.0 Hz, 3H). 6: R_f = 0.30 (hexane:ethyl acetate = 3:2); IR (neat) 3450, 1740, 1380, 1240, 1040 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 5.12–4.63 (m, 1H), 3.68 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 2.83

(br, 1H), 2.58 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 2.53 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 2.07 (s, 3H), 1.28 (t, J = 7.0 Hz, 3H).

References and Notes

- (1) (a) Marvel, C. S.; Markhart, A. H., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 1948, 70, 993. (b) Marvel, C. S.; Aldrich, P. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 1978. (c) Marvel, C. S.; Markhart, A. H., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 1064. (d) Marvel, C. S.; Roberts, W. *J. Polym. Sci.* 1951, 6, 711. (e) Marvel, C. S.; Cripps, H. N. *J. Polym. Sci.* 1952, 8, 313. (f) Marvel, C. S.; Olson, L. E. *J. Polym. Sci.* 1957, 26, 23.
- (2) Tagoshi, H.; Endo, T. *Chem. Lett.* 1987, 2363.
- (3) (a) Yokozawa, T.; Sato, E.; Endo, T. *Chem. Lett.* 1991, 823. (b) Sato, E.; Yokozawa, T.; Endo, T. *Macromolecules* 1993, 26, 5185, 5187.
- (4) (a) Kobayashi, E.; Ohashi, T.; Furukawa, J. *Makromol. Chem.* 1986, 187, 2525. (b) Kobayashi, E.; Ohashi, T.; Furukawa, J. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1987, 25, 2077. (c) Kobayashi, E.; Jiang, J.; Aoshima, S.; Furukawa, J. *Polym. J.* 1990, 22, 146. (d) Kobayashi, E.; Obata, T.; Aoshima, S.; Furukawa, J. *Polym. J.* 1990, 22, 1035.
- (5) Luo, Y.; Bailey, W. J. *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 48, 1781.
- (6) Yokozawa, T.; Hayashi, R.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1990, 28, 3739.
- (7) Yokozawa, T.; Hayashi, R.; Endo, T. *Macromolecules* 1992, 25, 3313.
- (8) McElvain, S. M. *Chem. Rev.* 1949, 45, 453.
- (9) Fukuda, H.; Hirota, M.; Endo, T. *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 1857.

Jacob, Rebecca (ASRC)

LC

461114

From: STIC-ILL
Sent: Monday, August 25, 2003 2:40 PM
To: Jacob, Rebecca (ASRC)
Subject: FW: REQUEST FOR JOURNAL ARTICLES

-----Original Message-----

Fr m: McClendon, Sanza
Sent: Monday, August 25, 2003 2:39 PM
T : STIC-ILL
Subject: REQUEST FOR JOURNAL ARTICLES

Sanza McClendon
Art Unit: 1711
Telephone: 305-0505
Application: 09/934,655

Articles Requested:

Polymer Preprints. 39(1)m 373-374, 1998. Belfield, Kevin et al
Macromolecules. 30 (22), 6985-6988, 1997. Belfield, Kevin et al
Polymer Preprints. 38(1), 199-200, 1997. Belfield Kevin et al
Journal fuer Praktische. 337(6), 478-85, 1995. Zeuner, F et al
Macromolecules. 27(14), 3698-701, 1994. Yokozawa et al
Agnew Chem. 64, 544-53, 1952. no author listed.

thank you

LC
40
CDP
JZ
2/14

FT-IR STUDY OF UV AND VISIBLE PHOTOINITIATED POLYMERIZATION OF 4-METHYLENEDIOXOLANES

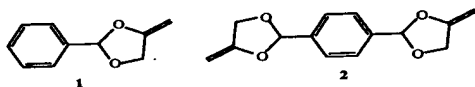
Kevin D. Belfield* and Senthil Pichandi

Department of Chemistry and Biochemistry
University of Detroit Mercy
P.O. Box 19900, Detroit, MI 48219

Introduction

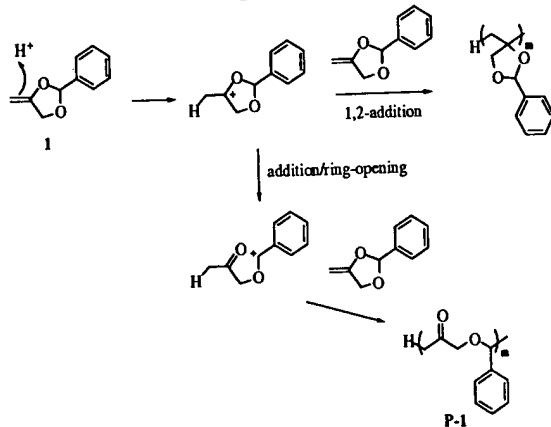
There has been increased interest in the ring-opening polymerization of heterocyclic monomers, due, in large part, to their favorable volume change profiles upon polymerization relative to their acyclic counterparts. For example, various heterocyclic monomers have been reported to undergo small decreases in volume while spirocyclic monomers allegedly polymerize with small volume increases.¹ Monomers capable of undergoing little or no change in volume upon polymerization are particularly attractive for a number of technologically important fields, including stereolithography, microlithography, stress-free composites, dental composites, adhesives, and sealants. To realize the full potential in many of these fields, the monomers must be susceptible to photoinitiated polymerization.

Among the heterocyclic monomers under investigation are derivatives of 4-methylene-1,3-dioxolane. Our studies have involved photoinitiated cationic polymerization of 4-methylene-2-phenyl-1,3-dioxolane (1)² and 2,2'-(1,4-phenylene)bis-4-methylene-1,3-dioxolane (2), a crosslinking agent.³ Polymerization of these dioxolane derivatives can, in principle, involve simple 1,2-addition or an addition/ring-opening process, as illustrated in Scheme 1.



We found that 1 underwent exclusive photoinitiated addition/ring-opening, using either tris(4-methylphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate or 4-decyloxyphenyl phenyliodonium hexafluoroantimonate (Tgs) to form a poly(alkylene ether ketone) with glass transition temperatures (T_gs) in the range of 26–35 °C, depending on molecular weight.² Clean addition/ring-opening polymerization was observed, likely due to the stability of the postulated benzylic carbocation formed as a propagating species (Scheme 1). Dioxolane monomer 1 was also found to undergo photoinitiated cationic copolymerization with acyclic vinyl ether, cyclic vinyl ether, and spiroorthoester monomers.

Scheme 1



In order to investigate the potential usefulness of 1 for structural composite applications, efforts were required to generate polymers with higher T_gs. We found copolymerization of 1 with cyclic vinyl ethers, 2,3-dihydrofuran or 2,3-dihydropyran, led to copolymers with T_gs substantially higher than the ring-opened homopolymer of 1.² Photoinitiated cationic homo- and copolymerization of 2,2'-(1,4-phenylene)bis-4-methylene-1,3-dioxolane (2) was investigated.³ Results were consistent to those obtained with 1, i.e., addition/ring-opening polymerization predominated, affording T_gs in the range of 52–67 °C.

Methacrylate-based resins have proven indispensable in photocured applications, particularly due to their fast polymerization kinetics and high

thermal and mechanical stabilities. However, their relatively large volume decreases upon polymerization limits their utility in several current and emerging applications. An approach we have been exploring is the use of heterocyclic monomers in conjunction with methacrylates. Recently, we gave a preliminary communication of the simultaneous photoinitiated cationic polymerization of 1 and 2 with the photoinitiated free radical polymerization of methyl methacrylate and a urethane dimethacrylate crosslinker. Preliminary data indicated both monomer systems underwent photoinitiated polymerization, however, little was known of the details of the polymerization processes.

Real-time FT-IR spectroscopic studies of polymerizations have been reported for monomers including, e.g., vinyl ethers, and epoxides.⁴ Herein, we wish to report a thorough FT-IR investigation of both visible- and UV photoinitiated polymerization of 1, 2, and mono- and difunctional methacrylates, independently and simultaneously to create, in the latter case, interpenetrating polymer networks (IPNs).

Experimental

Materials. 4-Methylene-2-phenyl-1,3-dioxolane (1) and 2,2'-(1,4-phenylene)bis-4-methylene-1,3-dioxolane (2) were synthesized as previously reported. Methyl methacrylate (MMA) was distilled before use. Several dimethacrylates (methacrylate crosslinkers) were used as received from Esstech. Rhodorsil 2074 [4-isopropylphenyl-4'-methylphenyliodonium tetra(pentafluorophenyl)borate] was used as received from Rhone Poulenc. Benzoin ethyl ether and camphorquinone (Aldrich) were dried under vacuum before use.

Measurements. FT-IR analyses were performed with a Perkin-Elmer Spectrum 2000 spectrometer at room temperature. Samples were placed between polyethylene sheets, a background scan was recorded of the polyethylene sheets for background spectral subtraction. UV photolyses were conducted at room temperature with a 450-watt Hanovia medium pressure Hg arc lamp, housed in a water-cooled quartz immersion well, with a Pyrex filter. The Pyrex filter was placed between the UV lamp and water-cooled jacket to absorb most of the emitted IR radiation. Visible photolyses were conducted at room temperature utilizing visible light output of a 3M overhead projector equipped with a 360-watt bulb.

General polymerization procedure. Monomer(s)/photoinitiator(s) mixtures were prepared under nitrogen and placed between dry polyethylene sheets that were previously soaked in ammonium hydroxide. The polyethylene sheets were affixed to an IR cell holder with a magnetic fastener. The samples were irradiated at room temperature with periodic recording of IR spectra. The absorbance at 1245 cm⁻¹, corresponding to the O-C-O cyclic acetal stretching vibration, was recorded as a function of time.

Typical procedure for simultaneous photoinitiated cationic and radical polymerization. Dioxolane 1 (192 mg, 1.2 mmol), difunctional dioxolane 2 (30 mg, 0.1 mmol), methyl methacrylate (122 mg, 1.2 mmol), diethyleneglycol dimethacrylate (31 mg, 0.1 mmol), 4-isopropylphenyl-4'-methylphenyliodonium tetra(pentafluorophenyl)borate (1 mg, 0.01 mmol), and benzoin ethyl ether (1 mg, 0.04 mmol) were combined in a base-washed vial in the dark under nitrogen at room temperature. A portion of this solution was sandwiched between polyethylene sheets, creating a thin film. The sample was irradiated and the IR absorbance at 1245 cm⁻¹ was recorded as a function of time.

Results and Discussion

The dioxolane O-C-O cyclic acetal stretching frequency absorption at 1245 cm⁻¹ was unobscured by dioxolane polymer, methacrylate monomers, or methacrylate polymers. This absorbance will persist if the dioxolane undergoes only 1,2-addition polymerization, since the cyclic acetal structure will be retained. Thus, the O-C-O cyclic acetal absorbance is particularly well suited to allow convenient monitoring of the course of polymerization by FT-IR, and distinguish between 1,2-addition and addition/ring-opening. The change in this absorbance allows a direct measure of the rate of polymerization of the dioxolane monomer. Free radical polymerization of methacrylates are known to be rapid, particularly in comparison with cationic ring-opening polymerization of methylenedioxolanes. A concern in the simultaneous photoinitiated cationic and radical polymerization of methylenedioxolane and methacrylate monomers, respectively, is whether full conversion of the dioxolane will be achieved if the methacrylate polymerization occurs rapidly and creates a viscous medium. Hence, a direct measure of extent of dioxolane polymerization as a function of time during photoinitiated polymerization would be quite valuable. The FT-IR technique described above was employed to provide this information, and will be detailed.

Since dioxolane 1 is known to undergo both free radical and cationic polymerization, and methacrylates undergo free radical polymerization, it was necessary to conduct a number of control studies. Additionally, nucleophilic moieties in certain methacrylate monomers could, conceivably, interfere with cationic polymerization. Hence, control experiments were carried out under a variety of conditions, including 1 alone, 1 and the

iodonium initiator, 1 and the benzoin ether initiator, 1 with the iodonium and benzoin ether initiators, 1 with camphorquinone and the iodonium initiator, and 1 with MMA and benzoin ethyl ether. One set of polymerizations were conducted on the control mixtures with UV light, while another set were exposed to visible light. Data indicated that 1 underwent slow addition/ring-opening polymerization under free radical conditions, as expected, much slower than MMA (Figure 1). The studies confirmed that the cationic addition/ring-opening polymerization of 1, under the current conditions, occurred faster than under radical conditions for both UV and visible light initiation (Figure 2).

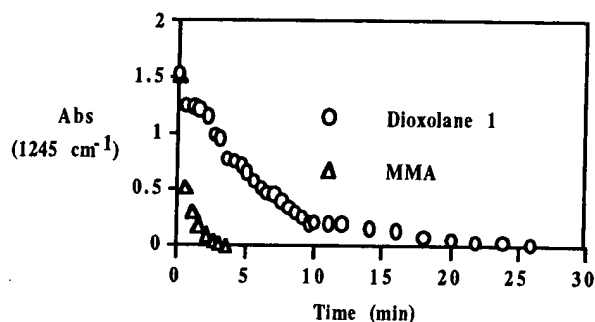


Figure 1. UV photoinitiated polymerization of 1 and MMA under free radical conditions.

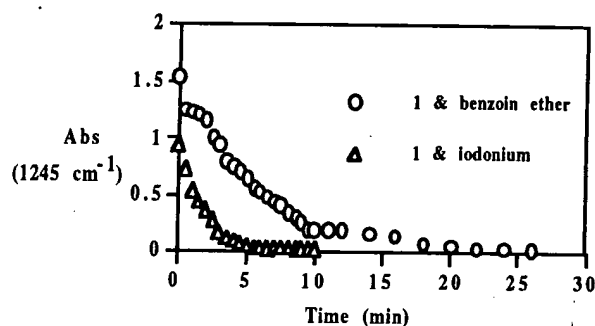


Figure 2. UV photoinitiated polymerization of 1 under cationic and free radical conditions.

Experiments were also performed to probe the effect of photolysis time on conversion of 1 via addition/ring-opening polymerization. Short irradiation times resulted in substantially longer times for high conversion of 1. On the other hand, continuous photolysis of 1 lead to significantly faster polymerization (Figure 3). These results suggest the relative photolytic inefficiency of the iodonium initiator.

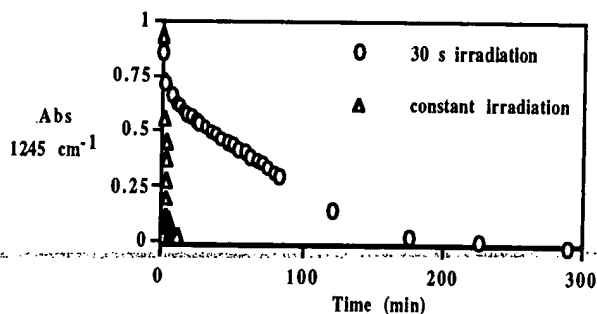


Figure 3. UV photoinitiated cationic polymerization of 1 as a function of irradiation time.

A series of simultaneous photoinitiated cationic and radical polymerizations of the dioxolane monomer 1, difunctional dioxolane

crosslinker 2, iodonium salt initiator, methyl methacrylate, dimethacrylate crosslinker, and benzoin ether initiator were performed. For example, photolysis of the dioxolane monomer 1, difunctional dioxolane crosslinker 2, iodonium salt initiator, methyl methacrylate, diethyleneglycol dimethacrylate, and benzoin ethyl ether initiator was monitored by FT-IR. The cyclic acetal O-C-O absorbance decreased with time, rapidly at first then more slowly, as anticipated (Figure 4). The IR study indicates that dioxolanes 1 and 2, indeed, underwent addition/ring-opening to near complete conversion.

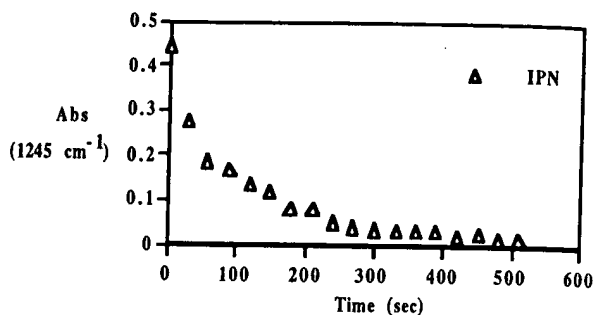


Figure 4. Simultaneous UV photoinitiated cationic and radical polymerization of dioxolane and methacrylate monomers, respectively.

Visible light initiated polymerization of dioxolanes 1 and 2 has not previously been reported. Camphorquinone was used in the current studies as a visible photosensitizer. Photoinitiated polymerization of 1 was performed with camphorquinone alone, as well as with camphorquinone and the iodonium initiator together. In the camphorquinone/iodonium system, visible light initiated polymerization of 1 was observed by FT-IR analysis (Figure 5). Interestingly, polymerization occurred when camphorquinone was used in the absence of the iodonium initiator, also shown in Figure 5.

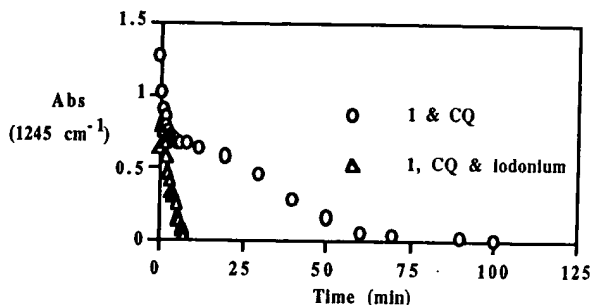


Figure 5. Visible light initiated polymerization of 1 with camphorquinone (CQ) and camphorquinone/iodonium salt.

Conclusions

FT-IR spectroscopy has proved to be an invaluable technique to dynamically probe the photoinitiated polymerization of dioxolane monomers, providing both polymerization rate data along with structural information of the resulting polymer. Dioxolanes 1 and 2 underwent addition/ring-opening polymerization under a variety of conditions, including UV and visible irradiation. During simultaneous radical and cationic polymerization experiments, the dioxolane monomers reacted via the addition/ring-opening process. Camphorquinone, itself, was effective at initiating visible light-induced addition/ring-opening polymerization of 1.

Acknowledgments

Partial support from the Ford Motor Company University Research Fund is gratefully acknowledged, as is support from the National Science Foundation (DUE-9550885 and DUE-9650923). A special thanks to George F. Cowperthwaite and Allen D. Johnston of Esstech for generously providing methacrylate materials.

References

- (1) See, e.g., Bailey, W.J.J. *Macromol. Sci., Chem.* 1975, 9, 849.
- (2) Belfield, K. D.; Abdelrazzaq, F. B. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1997, 35, 2207.
- (3) Belfield, K. D.; Abdelrazzaq, F. B. *Macromolecules* 1997, 30, 6985.
- (4) See, e.g., Crivello, J. V.; Lohden, G. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1996, 34, 1015.